



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on multielectron-transfer mechanism in photocatalytic oxygen reduction by flake ball-shaped bismuth-tungstate particles [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	堀, 晴菜
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第12948号
Issue Date	2017-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/68186
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Haruna_Hori_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士（環境科学）

氏 名 堀 晴菜

学 位 論 文 題 名

Studies on multielectron-transfer mechanism in photocatalytic oxygen reduction
by flake ball-shaped bismuth-tungstate particles

（フレークボール形状タングステン酸ビスマス粒子による
光触媒酸素還元反応における多電子移動機構に関する研究）

金属酸化物などの半導体固体材料による不均一系光触媒反応は、水中あるいは大気中の汚染物質の分解などの環境浄化や、太陽光による水素製造や二酸化炭素還元などのエネルギー変換、有用化合物の選択的合成などへの応用が可能であり、環境浄化はすでに実用化されている。この固気あるいは固液の異相界面を反応場とする不均一系光触媒反応は、半導体材料の電子エネルギー構造のうち、電子が充満した価電子帯の電子が光を吸収して空の伝導帯に励起されると同時に価電子帯に正孔が生成し、この励起電子と正孔が光触媒表面に吸着された反応基質をそれぞれ還元および酸化することによって開始される。分子あるいは金属錯体を光触媒とする液相均一系光触媒とはちがって、1つの光触媒粒子（固体）中に複数の励起電子と正孔が生成して、多電子移動による酸化還元が可能であることが特徴とされるが、それを実験的に明らかにした例はほとんどない。これは、多電子移動による酸化・還元が起ころうとしても、複数回の1電子移動によるものとおなじ生成物が得られ、多電子移動かどうかの判断がむずかしいためである。

不均一系触媒反応の研究において通常使用される水銀ランプなどの連続光源の強度を考慮すると、数十あるいは数百ナノメートル程度の粒径をもつ金属酸化物光触媒粒子では、マイクロ秒以下と考えられる電子や正孔の寿命内にべつの光子が吸収されて複数の電子・正孔が1つの粒子中に生じる確率が低いため、多電子移動が起こる場合、その速度は光触媒の粒子サイズがおなじなら光強度に、また、光強度がおなじなら粒子サイズに強く依存することが予想され、これらの依存性を解析することによって多電子移動に関して他の手法では得られない知見が得られると期待される。しかし、後者については、粒子サイズがことなる光触媒を調製すると、粒子サイズ以外の構造特性も同時に変化するため、粒子サイズの影響だけを抽出することは困難である。そこで、本研究では、比較的高い光触媒活性を示す既報のフレークボール形状タングステン酸ビスマス（FB-BWO）粒子を光触媒としておもに用いた。第2章でのべるように、FB-BWOは平板状のBWO薄片（フレーク）がマイクロメートルサイズの球状に集合した特異な中空構造をもっており、これを粉砕して個々のフレークに分解することができる。したがって、これらの光触媒としての挙動を比較することによって粒子サイズの影響を知り、さらにこれをもとに多電子移動反応を解析することが可能である。

第1章では、本論文に関する研究背景として、FB-BWOの調製と光触媒活性に関するものを含みこれまでの光触媒反応に関する研究の経過と問題点ならびに本研究の目的をのべた。

第2章では、水熱合成法により調製したFB-BW0の構造特性とその形成機構を検討した。電子顕微鏡観察結果などから、FB-BW0粒子がフレークだけを構成要素とする集合体で、その内部に数マイクロメートルの空洞が存在すること、合成途中で急冷して反応を停止させた場合の結果などから、原料の硝酸ビスマスの部分的加水分解により生成したビスマスオキシ水酸化物の濃厚水溶液液滴の表面にタングステン酸が吸着された球状のコアシェル構造の液滴が生成し、水熱条件下において液滴の内部、外部からそれぞれ供給されるビスマス種とタングステン種が液滴表面で反応してBW0結晶となり、FB-BW0が形成される機構を明らかにした。

第3章では、有機化合物の光触媒酸化分解反応においてBW0粒子上で酸素の多電子還元反応が進行することを、各種反応系における光触媒活性を酸素還元および白金助触媒担持時の水素生成反応にかかる標準電極電位にもとづいて議論することによって明らかにした。すなわち、推定されるBW0の伝導帯下端位置が酸素の1電子還元反応の標準電極電位よりも低いにもかかわらず実際には酸素の還元が進行することから、BW0中の励起電子による酸素還元が1電子移動ではなく、すくなくとも2電子以上の多電子移動反応であることが明確となった。

第4章では、第3章では決定できなかったBW0光触媒による酸素の多電子移動における移動電子数が2（FB-BW0で高い光強度の場合には4）であること、および、BW0の粒径が1つの粒子中に2つの励起電子が蓄積される確率を支配し、その結果として全体の光触媒反応速度が決定されることを示した。酸素還元をとまなう酢酸の酸化分解反応速度の光強度依存性は、低強度で一次、高強度で二分の一（0.5）次であり、FB-BW0ではより高強度で二次、FB-BW0を粉砕した試料（WML-BW0）ではより低強度で1.5次であった。ペルオキシラジカルを連鎖担体とするラジカル連鎖反応と1粒子に2つの励起電子が蓄積したときにはじめて酸素の還元が起こると仮定して導出した速度式によりこれらの光強度依存性を合理的に説明できることを明らかにするとともに、高い光強度によって2つの電子の蓄積が確実になるために起こる一次から0.5次へ変化する光強度のしきい値が、大粒径のFB-BW0では小粒径のWML-BW0より低いことを示した。これらは、通常の連続光照射条件ではBW0光触媒による酸素還元が2電子移動であること、および、光触媒反応速度（活性）におよぼす粒径の効果が光吸収により1つの粒子内に複数の励起電子（正孔）が生成する確率に関係していることを示している。

第5章では、本研究を総括した。本研究では、ひろく利用されている酸化チタン(IV)では可能な酸素の1電子還元が進行し得ないBW0粒子でも、白金などの助触媒を担持することなく酸素の2電子還元を含む機構によって有機化合物の分解反応を進行させうることをはじめて示した。さらに、構成要素であるフレークは共通でその集合構造が異なる2種のBW0粒子の活性を比較することにより、活性にあたえる粒径の影響が複数の光子を吸収することによる電子蓄積の確率に関係することをはじめて明らかにした。これらの成果は、光強度依存性解析という速度論的手法が光触媒反応機構解明に有効であること、伝導帯下端のエネルギーが低いために低活性であるとされてきた金属酸化物光触媒でも粒径制御などにより酸素の2電子還元を進行させて高活性化することが可能であること、さらに、ビスマス化合物が酸素の多電子還元の助触媒として機能する可能性があることなど示す重要な知見であり、光触媒をはじめとする機能性をもつ金属酸化物粒子の設計と開発にきわめて重要な指針となるものである。