



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_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士（環境科学）

氏名 堀 晴菜

審査委員 主 査 教 授 大谷 文章

副 査 教 授 神谷 裕一

副 査 教 授 小西 克明

副 査 准教授 高瀬 舞

(室蘭工業大学大学院工学研究科)

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)

金属酸化物などの固体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などへの応用が可能であり、前者はすでに実用化されている。この光触媒反応は、固体結晶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。分子や金属錯体を光触媒とする液相均一系光触媒反応とはちがって、1つの光触媒粒子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。本研究は、フレークボール（FB）という階層構造をもつタングステン酸ビスマス（BW0）粒子の光触媒反応における酸素の多電子還元の実証をめざしたものである。

第1章では、研究背景として、FB-BW0の調製と光触媒活性および光触媒反応に関する研究の経過、問題点ならびに本研究の目的をのべている。

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ている。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を含む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粒子が生成し、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を示している。

第4章では、反応速度の光強度依存性という速度論的手法により、酸素の多電子移動における移動電子数の決定を行った。酢酸酸化分解反応に対する反応速度の光強度依存性は、低強度で一次、高強度で0.5次であり、1粒子に2つの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、この光強度依存性が合理的に説明された。強度が高いと2つの電子の蓄積が確実になるために次数が変化する光強度のしきい値が、FB-BW0ではそれを粉砕した小粒子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、光触媒活性におよぼす粒径の効果が1つの粒子内に複数の電子（正孔）が蓄積する確率と関係することを示したはじめての例である。

本研究を総括した第5章では、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を分解できること、さらに、活性にあたる粒径の影響が複数の電子が蓄積される確率に關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。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。