HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on multielectron-transfer mechanism in heterogeneous photocatalytic oxygen evolution [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	竹内, 脩悟
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第13119号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70403
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Shugo_Takeuchi_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

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（$2H^+ + 2e^- = H_2$），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（$2H_20 = 4e^- + O_2 + 4H^+$）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これまで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．本研究ではもっともよく使われている光触媒である酸化チタン（IV）をもちいて，通常使用される水銀ランプ等のおよそ10倍の光強度で照射可能な紫外LEDランプを照射光源とする光触媒酸素生成反応に着目した反応速度の光強度依存性解析をおこない，多電子移動機構の解明を目指した．

本論文の第1章では，光触媒反応の原理および研究背景である人工光合成反応における現時点までの研究経過と問題点について述べるとともに本研究における解析法としての光強度依存性解析に関する基礎的な知見について述べた．

第2章では電子受容体存在下で進行する光触媒酸素生成反応に関する実験条件について述べた．また，照射光源の違いにともなう集光レンズによる照射光における入射光子密度ついて，光子密度の違いを補正するための光子密度分布の導出および補正法について言及するとともに，光触媒の物性評価および同位体測定の実験条件の詳細について言及した．

第3章では結晶型および粒径がことなる酸化チタン微粒子をもちいる光触媒酸素生成反応について，励起電子の犠牲剤である電子受容体の種類がことなる反応系における反応速度の光強度依存性解析を行った．小粒径のルチル型またはアナタース型酸化チタンをもちいた電子状態存在下における光触媒酸素生成反応において，光強度にしたがって二次から一次へ依存性が変化し，特にアナタース型では高強度でさらに一次から四次へ変化する多電子移動反応における高次の依存性を初めて観測した．これらの依存性の変化を光触媒中に同時に2個または4個の正孔の蓄積により反応が進行す

る仮定にもとづき導出した反応速度式により依存性の変化が説明できるとともに，光触媒の粒径または電子受容体の種類が複数の正孔を生成するときの光触媒の光吸収効率，あるいは正孔の生成効率と寿命を支配することを明らかにした．また上記の依存性解析により，従来までは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機構が，光強度に依存する吸収光子数といった速度論的要因が影響することを示すとともに酸素生成における多電子移動反応における反応電子数を初めて決定した．

第4章では光触媒上に担持させた助触媒の種類および担持量がおよぼす酸素生成反応速度に対する影響を検討した．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．

第5章では全体の総括を行った．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．