

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14086

研究課題名(和文) 超高強度連続光を用いる高効率多電子移動光触媒反応系の構築

研究課題名(英文) Development of highly efficient multielectron-transfer photocatalytic systems

研究代表者

大谷 文章(Ohtani, Bunsho)

北海道大学・触媒科学研究所・教授

研究者番号：80176924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：複数の正孔が1つの粒子内に蓄積したときにはじめて酸素生成が起こると仮定した速度式によって光触媒酸素生成反応の光強度依存性を合理的に説明できることを示した。また、複数の正孔が同時に作用できる空間(領域)のサイズとして「有効粒子径」の概念を提案した。さらに、リン酸コバルトや酸化イリジウムなどの酸素生成助触媒の効果が、複数の正孔が1つの酸化チタン粒子中に生じたときの水への正孔移動を促進する場合と、助触媒中に正孔が蓄積してその寿命をのばす2とおりの作用が機構があるためと考えられることをはじめて明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Novel kinetic equation was proposed to explain all the observed light-intensity dependence for photocatalytic oxygen evolution by suspended titania particles in which the reaction proceed only when multiple positive holes are accumulated within their lifetime. Related to this mechanism, "effective particle size", which shows the size of a particle or its aggregate allowing accumulation and multiple hole transfer at the same time, is proposed as a novel concept. The mechanism of enhancement of reaction rate by loading so-call co-catalysts, such as cobalt phosphate and iridium oxide, was analyzed by the light-intensity dependences to show there are at least two kinds of mechanisms.

研究分野：光触媒反応科学

キーワード：不均一系光触媒反応 酸素生成反応 酸化チタン(IV) 電子受容体 光強度依存性 高強度UV-LED 酸素生成助触媒

1. 研究開始当初の背景

《不均一系光触媒反応の特徴》粒子をもちいる不均一系光触媒反応では、分子や金属錯体による均一系光触媒反応とは大きく異なる特徴として、たとえば水からの酸素生成のように多数の励起電子や正孔が同時に移動する多電子移動型酸化還元反応が進行すると信じられてきた。しかし、結果として多電子移動して生じる酸素などの生成物は確認されているが、熱力学（電気化学）的な意味での「同時」多電子移動が起こっている証拠は申請者が知る限り報告されていない。たとえば水の酸化を考えてもわかるように、同時に移動する電子数が多くなるほど必要なエネルギーは減少して系全体の効率が上昇するため、多電子移動を進行させることがのぞましい。

《光触媒反応における光強度依存性》多電子（正孔）移動が起こるためには、粒子中に生じた電子・正孔の寿命内に再度光吸収がおこってべつ電子・正孔が生じる必要がある。ひとつの粒子中であればどこに電子・正孔が生じてそれらが利用できるかと仮定すれば、このような多光子励起が起こる確率は光強度に依存する。2電子移動なら光強度の二次、4電子移動なら四次に比例して速度が増大するなど高次の光強度依存性が観測されると予想されるが、実際には報告されていない。申請者らは、電子受容体をもちいる水からの酸素生成反応が高次の光強度依存性をしめすことを簡易型の紫外線LED（UV-LED/最大約300 mW cm⁻²）をもちいる実験によってはじめて見いだした。申請者らは、典型的な多電子移動反応である酸素生成反応が高次の依存性をしめすと考えて検討を行い、比較的活性が低い酸化チタンをもちいた場合に、低強度領域で二次、高強度領域で四次の強度依存性があることを見いだした。なお、二次の依存性をしめす強度は高圧水銀灯などの通常の連続光源がカバーする強度領域（30 mW以下）ではあるが、その領域だけの測定では判定が困難であった。光触媒反応に限らず、光化学の分野において連続光源照射下で高次の光強度依存性をしめしたはじめての例である。高次の光強度依存性はこれまでに例がなく、研究当初の段階では推測ではあるが、以下のように説明することが可能である。100 mW程度以下の領域における二次の依存性は、水の2正孔酸化による過酸化水素生成（過酸化水素の寿命は長いいためその後の2電子過程による酸素生成は光強度依存性に影響をおよぼさない）のために2つの光子が同時に吸収される確率が光強度とともに向上するためであり、100 mW程度以上の強度では1つの粒子につねに2個（以上）の光子が吸収されるために一次となる。水の2電子酸化の標準電極電位（NHE基準で1.77 V）は、4電子酸化の電位（1.23 V）よりアノード側であるが、酸化チタンの価電子帯がじゅうぶんに深い（アノード側）であるために2電子酸化

が起こると思われる。300 mW以上の強度で光強度依存性が4にちかい値をしめたのは、この強度領域では1つの粒子に同時に4個の光子が吸収される可能性が生じ、水の4電子酸化が起こるためと考えることが可能である。この仮説が正しければ、現有光源の最高強度をこえる強度領域では、100 mW付近で二次から一次に移行したのと同様に、一次になることが予想され、現有のものよりさらに高強度の光源をもちいる測定が必要となる。

《高密度励起による光触媒反応の高効率化》たとえば四次の光強度依存性をもつ場合、光強度が10分の1になれば速度が1万分の1になる。これまで、水の酸化による酸素生成をとまなう水の分解や二酸化炭素の還元反応の効率が低いのは、電子・正孔の再結合や生成物/中間体の逆反応によるものと考えられてきたが、ほんとうの理由は、これらの反応が高次の光強度依存性をもつため、通常の数10 mW cm⁻²程度の比較的低い光強度では極端に低い速度となっていた可能性がある。逆にいえば、おなじ光触媒をもちいておなじ光子数の照射を行ってもその密度を上げれば高効率化できることになる。

2. 研究の目的

《概要》粉末粒子をもちいる不均一系光触媒反応、とくに水分解による水素と酸素の生成のような多電子移動型光触媒反応の高効率化のために、光触媒の構造の制御などの材料化学的なものではないまったくあたらしい観点である光吸収（励起）の高密度化に着目し、超高強度連続光源（UV-LED）あるいは集光ビームをもちいて高い光子密度で照射することによって、水分解などの多電子移動型光触媒反応が効率よく進行することをあきらかにする。もちいる光触媒としては、高強度領域の光強度依存性解析にもとづいて多電子移動反応に対する本質的な活性が高いものを選定する。

《光触媒反応における高次の光強度依存性》本研究では、水の高電子酸化による酸素生成をとまなう懸濁系光触媒について、1 W cm⁻²程度以上の超高強度紫外連続光源（UV-LED）をもちいて光を照射することによって効率が飛躍的に向上することを実証する。光触媒としては、光安定性が高い酸化チタンあるいはチタン酸ストロンチウムなどの金属酸化物をもちいる。

《光触媒反応における助触媒の役割の解明》従来ひろく用いられてきた助触媒とよばれる添加物質は、励起電子あるいは正孔の反応を「触媒」とすると根拠なく推測されてきたが、本研究では、光強度依存性解析結果にもとづいてその真の作用機構を明らかにする。

《光触媒反応の工業化を実現するための新戦略》これまで光触媒反応の高効率化は光触媒の構造・特性を制御することがほとんどであったが、上述のように多電子移動の効率を光強度によって制御できる。すなわち、総光

子数がおなじでも集光するだけで効率が向上することになり、たとえば四次の依存性なら、強度を10倍にすれば1万倍（ただし量子効率1が限界）となる。光強度依存性解析によって得られた本質的に高活性な光触媒について高密度照射条件で照射することにより、水分解などの光触媒反応の高効率化が可能である。これに向けた提言を行う。

3. 研究の方法

《概要》(1) 超高強度連続光源（最大 1 W cm^{-2} 程度/UV-LED）をもちいてヨウ素酸あるいは鉄(III)イオンを電子受容体とする酸化チタンによる酸素生成反応を行い、多光子吸収条件における光触媒反応の機構と光触媒特性・活性の相関を明らかにする。(2) 反応を加速する助触媒についてその作用機構を解明し、実用化レベルの反応系の設計と構築を行う。

《多光子吸収条件における高活性光触媒の選定と反応機構の解明》初年度に導入する超高強度連続光源（最大 1 W cm^{-2} 程度/UV-LED）をもちいてヨウ素酸あるいは鉄(III)イオンを電子受容体とする酸素生成反応を行い、多光子吸収条件での真の活性が高い光触媒を選定する。対象とする光触媒試料としては、市販のチタン酸ストロンチウムおよび実験室で調製した十面体あるいは八面体形状アナターズ型および市販の酸化チタンをもちいる。この実験にあわせて重酸素水(H_2^{18}O)をもちいる光照射も行い、電子受容体の種類や光触媒の組成・結晶構造によらず酸素が水由来であることをガスクロマトグラフ・質量分析装置をもちいてあきらかにする。粒径がことなる2種のルチル型酸化チタンをもちいてヨウ素酸イオン系における光強度依存性(水銀ランプ)の予備検討を行ったところ、小粒径(13 nm)のもの(MT-150A)は二次の依存性であったが、粒径が比較的大きい(350 nm)酸化チタン(ST-G2)では一次であった。これは、大粒径の粒子が比較的低強度でも2個の光子を同時に吸収できるため、二次から一次へ移行する光強度(しきい強度)が観測できないくらい低いためと考えられる。しきい強度は電子受容体の種類により変化すると予想されるので、水を電子受容体とする反応では、二次から一次へ移行するしきい値が高くなって実際に観測されるようになるとともに、一次から四次への移行がおこる可能性がある。

《酸素発生助触媒の作用機構の解明》酸素生成用の助触媒の担持について検討する。これまでコバルト酸化物(CoO_x)などが酸素発生を促進することが報告されており、酸素生成の活性化エネルギーを下げるといういわゆる触媒作用によるものと考えられている。しかし、ここまで述べてきた申請者らの光強度依存性解析の予備検討結果にもとづいて考えれば、2電子(正孔)反応において、2個の正孔が蓄積した粒子からの反応(速度定数 k)

の促進という触媒作用以外に、1つめの光子で生じた正孔の寿命()を増大させる可能性もあり、反応機構の観点からも興味深い。このような速度論モデルにもとづいて速度式を導くと低強度側で二次、高強度側で一次となる実験結果を再現でき、しきい強度は、2つめの光子の吸収効率()、電子受容体への電子移動効率()および正孔の寿命()の積の逆数($1/$)となって k (2個の正孔が蓄積した粒子からの反応速度定数)とは無関係である。したがって、しきい強度をもとめることによって酸素生成助触媒の作用機序を知ることが可能であると期待される。なお、二次(あるいは四次)から移行した一次の依存性部分のプロットの傾きがみかけの量子効率であり、速度論モデルにある k および (さいしょの光子が吸収される効率 = 2つめの吸収効率)とはちがいが光触媒の組成・結晶のみに依存し、粒径に依存しない)の積となる。これが、照射光子密度に依存しない「本質的な光触媒活性」であるといえる。

《実用化レベルの反応系の設計と構築》ここまでの光触媒設計・調製と光強度依存性解析の結果にもとづいて、(a) 光強度依存性が四次から一次に移行するしきい強度以上の光強度(光子密度)の照射を、(b) しきい強度以上における一次依存性のプロットの傾き、すなわち、みかけの量子効率が高くなる光触媒の懸濁液に対して行う。

4. 研究成果

《多光子吸収条件における高活性光触媒の選定と反応機構の解明》(1) まず典型的な数種類の条件(酸化チタン粉末の種類/電子受容体の種類/光強度)下で重酸素水を用いる実験を行い、生成する酸素中の同位体分布を計測した結果、酸素の期限が水であり、酸化チタンや電子受容体中の酸素が含まれて居ないことを確認した。(2) 2個あるいは4個の正孔が1つの粒子内に蓄積したときにはじめて(それぞれ過酸化水素経由あるいは直接)酸素生成が起こると仮定した速度式を立て、これをもちいてこれまでに得られた光触媒酸素生成反応の光強度依存性を合理的に説明できることを示した。この機構では、従来ひろく用いられてきた水銀ランプやキセノンランプなどの連続光源での反応では二次の依存性の領域であり、小粒径の光触媒の場合には実際にはほとんど酸素生成が見られないが、これは本質的に低活性というわけではなく、高強度の一次の依存性領域では十分に高い活性をしめすこと、および、これまで根拠なく4電子(正孔)移動により酸素が生成すると考えられてきた酸化チタン光触媒系ではほぼすべて2電子移動によることが示唆された。また、複数の正孔が同時に作用できる空間(領域)のサイズとして「有効粒子径」の概念を提案し、X線回折測定により得られる結晶子径や電子顕微鏡観察から推

定される粒子径ではなく、たとえば凝集粒子においても「実際に正孔が自由に行き来できる領域」のサイズが重要であることをしめした。これらの成果を発表した。[雑誌論文/学会発表1~14, 17~19, 21, 23, 26~29]

《酸素発生助触媒の作用機構の解明》さまざまな量のリン酸コバルトや酸化コバルト、酸化イリジウムなどの酸素生成助触媒を酸化チタンに担持させ、光強度依存性を検討したところ、担持しない場合と比較して、(1)光強度依存性は変化せず、単に速度だけが向上する場合と、(2)光強度依存性のパターンが大きく変化する2種類の結果が得られた。これは、複数の正孔が1つの酸化チタン粒子中に生じたときの水への正孔移動を促進する場合と、助触媒中に正孔が蓄積してその寿命をのばす2とおりの作用が機構があるためと考えられることをはじめて明らかにした。これは従来の光触媒設計指針を大きく変化するものと期待される。[雑誌論文(投稿準備中)/学会発表15, 16, 20, 22, 24, 25]

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

- 1) Takeuchi, S.; Takashima, M.; Takase, M.; Ohtani, B. Digitally Controlled Kinetics of Titania-photocatalyzed Oxygen Evolution. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 373-376. [査読あり/ DOI: 10.1246/cl.171093/「Editor's Choice」に選定]

[学会発表](計29件)

- 1) Ohtani, B.; Takeuchi, S.; Takase, M.; Takashima, M.: "Singularity in Chemistry: Digitally Controlled Kinetics of Titania-photocatalyzed Oxygen Evolution" 233rd ECS Meeting, Seattle, USA (2018/05/13-17 [2018/05/16]) [Invited Talk]
- 2) Takeuchi, S.; Takase, M.; Takashima, M.; Ohtani, B.: 「光強度依存性解析にもとづく不均一系光触媒多電子移動反応機構の解明」, 第121回触媒討論会, 東京大学駒場キャンパス(東京)(2018/03/22-23 [2018/03/23])
- 3) Takeuchi, S.; Takashima, M.; Takase, M.; Ohtani, B.: "Multielectron-transfer Mechanism in heterogeneous photocatalysis based on light-intensity dependence analysis" Symposium on Nanomaterials for Environmental Purification and Energy Conversion (SNEPEC), Sapporo (2018/02/20-21 [2018/02/20])
- 4) Takashima, M.; Hori, H.; Takeuchi, S.; Takase, M.; Ohtani, B.: "Proof of multielectron transfer processes in heterogeneous photocatalysis" 統合物質創製化学研究推進機構国際シンポジウム, 福岡 (2018/01/24-26 [2018/01/24])
- 5) 吉原駿・竹内脩悟・高島舞・大谷文章:

「光触媒酸素発生反応における光強度依存性にもとづく担持助触媒の作用機構解析」, 化学系学協会北海道支部2018年冬季研究発表会, 北海道大学フロンティア応用科学研究棟(札幌)(2018/01/16-17 [2018/01/17])

- 6) 吉原駿・竹内脩悟・高島舞・大谷文章: 「光触媒酸素発生反応における担持助触媒の作用機構」, 第36回固体・表面光化学討論会, 滋賀県立大学交流センター(彦根)(2017/11/21-22 [2017/11/22])
- 7) Ohtani, B.; Takeuchi, S.; Takase, M.; Takashima, M.: "True Multielectron Transfer in Photocatalysis: Digital-analogue-digital Mode Change in Titania-photocatalyzed Oxygen Evolution" The 22st International Conference on Semiconductors Photocatalysis and Solar Energy Conversion (SPASEC-22), Clearwater Beach, USA (2017/11/13-16 [2017/11/14]) [Plenary/Keynote Lecture]
- 8) 吉原駿・竹内脩悟・高島舞・大谷文章: 「反応速度の光強度依存性にもとづく光触媒酸素生成における担持助触媒の作用機構解析」, 第7回CSJ化学フェスタ2017, タワーホール船堀(東京都江戸川区)(2017/10/17-19 [2017/10/18])
- 9) Ohtani, B.; Takeuchi, S.; Takashima, M.; Takase, M.: "Photon-density Dependence of Photocatalysis: Can Standard Electrode Potential Be Applied to Particulate Photocatalysis?" 232nd Electrochemical Society (ECS) Meeting, Washington, DC/National Harbor, MD (2017/10/01-06 [2017/10/04]) [Invited Talk]
- 10) 竹内脩悟・吉原駿・高島舞・高瀬舞・大谷文章: 「光子密度依存性にもとづく光触媒反応における多電子移動機構の解明」, 2017年電気化学秋季大会, 長崎大学(長崎)(2017/09/10-11 [2017/09/10])
- 11) 吉原駿・竹内脩悟・高島舞・大谷文章: 「光触媒酸素生成速度の光強度依存性にもとづく担持助触媒の作用機構解析」, 2017年電気化学秋季大会, 長崎大学(長崎)(2017/09/10-11 [2017/09/10])
- 12) 竹内脩悟・高瀬舞・高島舞・大谷文章: 「光子密度依存性解析による光触媒多電子移動機構の解明」, 第57回オーロラセミナー, 森のゆホテル花神楽(北海道上川郡東神楽町)(2017/07/23-24 [2017/07/24])
- 13) 大谷文章・竹内脩悟・堀晴菜・高島舞・高瀬舞: 「懸濁系光触媒反応における多電子/正孔移動機構の解明」, 光機能材料研究会第63回講演会「光触媒研究と開発技術の最新動向と将来展望」, 東京理科大学森戸会館(東京)(2017/07/07)[依頼講演]
- 14) 吉原駿・竹内脩悟・高島舞・大谷文章: 「光触媒反応速度の光強度依存性にも

- とづく担持助触媒の作用機構解析」, 第36回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 近畿大学11月ホール(東大阪)(2017/06/30)
- 15) 吉原駿・竹内脩悟・高島舞・高瀬舞・大谷文章: 「酸化チタン系光触媒酸素生成反応の光強度依存性にもとづく助触媒の機構解析」, 第33回ライラックセミナー・第23回若手研究者交流会, おこばち山荘(小樽)(2017/06/10-11 [2017/06/10])
- 16) 竹内脩悟・高瀬舞・高島舞・大谷文章: 「反応速度の光子密度依存性解析にもとづく光触媒多電子移動機構の解明」, 第33回ライラックセミナー・第23回若手研究者交流会, おこばち山荘(小樽)(2017/06/10-11 [2017/06/10])
- 17) Ohtani, B.; Takeuchi, S.; Takashima, M.; Takase, M.: "Multielectron Transfer in Photocatalysis: Digital-analogue-digital Mode Change in Titania-photocatalyzed Oxygen Evolution " 2017 International Workshop on Electrified Interface for Energy Conversions (EIC2017) (2017/05/18-21 [2017/05/19]) [Invited Lecture]
- 18) 大谷文章・竹内脩悟・高島舞・高瀬舞: 「ナノ-マイクロメートルサイズの光触媒粒子の活性におよぼす粒径の影響」, ナノ学会第15回大会「エナジェティック・ナノサイエンス」, 北海道立道民活動センター(かでの2・7)(札幌)(2017/05/10-12 [2017/05/11])
- 19) 竹内脩悟・高瀬舞・高島舞・大谷文章: 「酸化チタン光触媒反応による酸素発生における多電子移動機構の解明」, 電気化学会第84回大会, 首都大学東京(八王子)(2017/03/25-27 [2017/03/26])
- 20) Takeuchi, S.; Takase, M.; Takashima, M.; Ohtani, B.: "Multielectron-transfer processes in photocatalytic oxygen evolution on titania: Light intensity-dependence study" Faraday Discussion: Artificial Photosynthesis, Kyoto (2017/02/28-03/03 [2017/02/28]) 《Faraday Division Poster Award》
- 21) 大谷文章・竹内脩悟・高瀬舞・高島舞: 「光触媒粒子上での酸素発生反応の機構解析 - 光強度依存性解析」, 新学術領域研究「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換: 実用化に向けての異分野融合」第5回最終公開シンポジウム, 東京工業大学蔵前会館(東京)(2017/01/28-29 [2017/01/28])
- 22) 竹内脩悟・高島舞・高瀬舞・大谷文章: 「高強度条件における光触媒反応速度の光強度依存性解析にもとづく多電子移動機構の解明」, 化学系学協会北海道支部2017年冬季研究発表会, 北海道大学フロンティア応用科学研究棟(札幌)(2017/01/17-18 [2017/01/17])
- 23) 竹内脩悟・高瀬舞・高島舞・大谷文章: 「高強度LEDをもちいる光強度依存性解析にもとづく多電子移動光触媒反応機構の解明」, 電気化学会北海道支部・東海支部合同セミナー, 北海道大学理学部大講堂(1)/百年記念館(2)(札幌)(2016/11/23-24 [2016/11/24]) [招待講演]
- 24) 竹内脩悟・高瀬舞・高島舞・大谷文章: 「超高光強度連続照射による不均一系光触媒反応における多電子移動機構の解明」, 第6回CSJ化学フェスタ2016, タワーホール船堀(東京都江戸川区)(2016/11/14-16 [2016/11/15]) 《優秀ポスター発表賞》
- 25) 竹内脩悟・高瀬舞・高島舞・大谷文章: 「超高光強度連続光源をもちいる不均一系光触媒反応速度の光強度依存性解析」, 第32回ライラックセミナー・第22回若手研究者交流会, おこばち山荘(小樽)(2016/06/25-26 [2016/05/25]) 《最優秀ポスター賞》
- 26) Takeuchi, S.; Takase, M.; Takashima, M.; Ohtani, B.: "Light-intensity Dependence of Photocatalytic Oxygen Evolution from Titania Suspension as a Proof of Multi-electron Transfer Mechanism" 9th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA9), Strasbourg, France (2016/06/14-18 [2016/06/14])
- 27) Takeuchi, S.; Takase, M.; Takashima, M.; Ohtani, B.: "Multielectron-transfer mechanism in photocatalytic oxygen evolution proved by light-intensity dependence analysis" 第32回化学反応討論会, 大宮ソニックシティ(さいたま)(2016/06/01-03 [2016/06/03])
- 28) Ohtani, B.; Takeuchi, S.; Takase, M.; Takashima, M.: "Kinetics of Photocatalytic Multielectron Transfer By Nanoparticles of Bare or Catalyst-Loaded Titania" 229th ECS Meeting, San Diego, USA (2016/05/29-06/03 [2016/05/30]) [Invited Talk]
- 29) Ohtani, B.; Nitta, A.; Takeuchi, S.; Takashima, M.; Takase, M.: "Fundamental Aspects of Particulate Photocatalysis: Energy-resolved Distribution of Electron Traps and Light-intensity Dependence" XXVIth IUPAC Symposium on Photochemistry (2016), Osaka (2016/04/03-08 [2016/04/04]) [Invited Talk]

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)
取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等： [該当なし]

6 . 研究組織

(1)研究代表者

大谷 文章 (OHTANI Bunsho)

北海道大学・触媒科学研究所・教授

研究者番号：80176924

(2)研究分担者

[該当なし]

(3)連携研究者

[該当なし]

(4)研究協力者

[該当なし]