様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　５ 年　６ 月 １４ 日現在

機関番号：１７１０４
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2020～2022
課題番号：２０Ｋ０５６６６

研究課題名（和文）トラップ電子を利用した新規光触媒反応系の構築と反応機構の解明

研究課題名（英文）Development of a novel photocatalytic reaction system using photocatalytically accumulated electrons

研究代表者
村上　直也（Murakami, Naoya）

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授

研究者番号：１０４５２８２２

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では，半導体粒子中に存在するトラップ電子のエネルギー準位の解析や懸濁系の反応下におけるトラップ電子の生成・反応過程の観測を行った．様々な反応条件での分析を行うことによって，トラップ電子には伝導帯への励起プロセスを経由せずに，直接反応するプロセスが存在し，それらはアクセプターの種類に大きく依存していることを明らかにした．また，トラップ電子を有効活用することによって，新たな光触媒反応系の構築に取り組み，ニトロベンゼン還元によるアニリン生成，硝酸イオン還元によるアンモニア生成，二酸化炭素還元によるメタノール生成，および，助触媒添加による水素生成反応が進行することを確認した．

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究を遂行するために開発された分析系は，光触媒をはじめとする半導体材料の解析手法として有効であり，水分解による水素製造や二酸化炭素の資源化を可能にするようなエネルギー変換型の光触媒材料などの設計にも役立つと考えられる．また，本研究で構築した反応系は，これまで反応に寄与することはないと考えられていたトラップ電子を活用し，電子蓄積反応と電子放出反応の２段階の反応を行うことにより，酸化と還元の時間的な分離を行ったものである．これは，光触媒反応で問題となっている逆反応を根本的に解決する方法として有効であり，高選択的な光一物質返還へ応用できる可能性がある．

研究成果の概要（英文）：In the present study, the energy level and the reactivity of accumulated electrons under a liquid-phase photocatalytic condition were studied by infrared photoacoustic spectroscopy. The results indicate that the reduction proceed by accumulated electrons at defective sites as well as conduction band electrons reexcited from trapped energy levels, and it strongly depends on kinds of the acceptor. Moreover, reduction of several acceptors (nitrobenzene, nitrate, carbon dioxide, proton) was performed by a time-separated redox reaction using photocatalytically accumulated electrons in a titanium(IV) oxide (TiO2) suspension. The time-separated redox reaction uses a two-step reaction under the control of photoexcitation and an electron acceptor: (1) accumulation of electrons in TiO2 powder under photoexcitation and (2) reduction of added acceptors by accumulated electrons in the dark.

研究分野：光触媒

キーワード：光触媒　トラップ電子　光音響

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

光触媒は，太陽光をはじめとする光のエネルギーを用いて，室温・常圧において物質変換を行うことのできる機能性材料であることから，環境調和型の物質変換プロセスとして有望である．半導体を用いた光触媒反応は，光励起により生じた励起電子と正孔が移動し，表面上で酸化還元反応を行うことによって進行する．そのため，電子・正孔が反応などによって，ほぼ同時に消費されると思われがちであるが，例外も存在する．例えば，代表的な光触媒である酸化チタン(IV)（TiO_2）に，ドナー有・アクセプタ無の環境下で励起光を照射すると，正孔はドナーに消費され，一方で電子は何も還元するものが無いため，TiO_2 内に電子が蓄積する．TiO_2 の場合では，酸素欠陥によって生じた不飽和のチタン原子に電子が捕獲された状態である三価のチタンイオン（Ti^{3+}）が電子のトラップサイトとして働き，電子が蓄積されると考えられている [1]．トラップ電子のなかには，熱励起により脱トラップして反応に寄与する場合もあるが，深い準位に捕捉されたトラップ電子は，そのまま局在するか正孔と再結合すると考えられており，トラップ電子が反応に寄与するというイメージはなかった．

これまで我々は，TiO_2 をはじめとする金属酸化物半導体粒子に電子が蓄積すると可視～赤外光領域に微小な吸収が生じることを利用して，粒子中の電子の蓄積・放出挙動を観測し，光触媒反応の反応機構の解明を行ってきた [3,4]．また，赤外光音響分光法（IR-PAS）を用いることにより，TiO_2 粒子中の欠陥準位にトラップされた電子のエネルギー情報の取得をおこない，これらには様々な状態（量，エネルギー状態）が存在し，TiO_2 試料の物理化学的特性（とくには結晶構造や比表面積）に大きく依存することを明らかにした [5,6]．これらの研究を行っていく過程で，トラップ電子の反応性に着目したところ，アクセプタがなければトラップ電子は減少すること無く、ほぼ 100%保持することができるが，アクセプタを添加すると比較的多くのトラップ電子が速やかに反応できることを見出した．このことから，トラップ電子のなかには，直接反応できる成分も存在するのではないかと考え，トラップ電子を活用した新規反応系を着想した．特に，この反応系では，電子蓄積反応と電子放出反応の２段階の反応を行うことにより，酸化還元の反応を時間的に分離することが可能であり，これにより光触媒の逆反応を完全に防ぐことが期待できる．

２．研究の目的

「反応中のトラップ電子のエネルギー状態を計測することにより，トラップ電子の反応機構を明らかにすること」，さらには，「トラップ電子を有効活用した新規反応系を構築すること」が，本研究の目的である．これらの目的を達成するために，本研究では，以下の①，②に注力し研究を行った．

① 懸濁系反応場におけるトラップ電子のエネルギー状態を解析可能な IR-PAS 分析の確立

TiO_2 中のトラップ電子には様々なエネルギー状態が存在するが，直接反応プロセスであれば，これらのうち反応に利用されるのはアクセプタの酸化還元電位よりも卑な電位にトラップされたものだけである．したがって，実際の反応場において，どのくらいのエネルギー状態のトラップ電子が，反応に利用されるかを把握することができれば，反応機構の解明につながる．本研究では，これまで困難であった懸濁系でも分析可能な IR-PAS 分析系を確立し，反応するトラップ電子のエネルギー準位と添加アクセプタの酸化還元電位の相関関係より，反応機構の解明を行う．

② 電子トラップを活用した蓄積反応と電子放出反応からなる２段階反応

すでに電子トラップの情報を有している TiO_2 粒子を用いて，トラップ電子による反応系を確立する．懸濁反応系において，電子蓄積・電子放出の２段階反応により検討を行う．本研究では，TiO_2 中のトラップ電子を用いたニトロベンゼンからアニリンへの還元反応以外にも，様々な反応ターゲットへの拡張や，可視光応答型の光触媒材料の利用を検討し，本手法の汎用性と有用性を示す．

３．研究の方法

① TiO_2 粉末をフッ化カルシウム（CaF_2）薄板上に塗布したものを試料として用い，これを分析セルにセットした．90 vol%の 2-プロパノール水溶液（pH 2.2）をセルに加え，セル内のヘッドスペースのアルゴンフローと溶液の撹拌を行いながら，測定を行った．蓄積電子を検出するためのプローブ光となる光源には，分散型赤外分光光源もしくは赤外連続光源ユニットとバンドパスフィルタを組み合わせた光源を用い，光強度変調を行った後，上記試料の CaF_2 窓側から光照射を行った．生じた信号は，デジタルマイクロフォンによって収集し，変調周波数と同期した成分の経時変化を光音響（PA）信号として観測した．TiO_2 への紫外光（UV）照射は，発光ダイオード（波長: 365 nm，光強度: 8.8 mW cm^{-2}）を用いて，プローブ光照射方向の反対側から石英窓を通じて行い，UV 照射下，および，UV 照射終了後のアクセプタ（1 μmol）添加に伴う経時変化を測定し，電子の蓄積・放出過程を観測した．

② 反応容器に，TiO_2懸濁液と 2-プロパノールを封入し，不活性雰囲気下で紫外光照射することにより，TiO_2に電子を蓄積させた．その後，紫外光照射を止め，アクセプタ（ニトロベンゼン，二酸化炭素，白金コロイド，硝酸イオン）を注入し，トラップ電子による還元反応を暗所下で行った．生成物（アニリン，メタノール，水素，アンモニア）分析は，ガスクロマトグラフ（FID, TCD），もしくは，インドフェノール法によって行った．

４．研究成果

① アナタース型 TiO_2 粒子（触媒学会参照触媒，JRC-TIO-1）の IR-PAS 測定結果（UV 照射，アクセプタ添加に伴う PA 信号の経時変化）を**図 1a** に示す．TiO_2 の励起光となる UV 照射をすることにより，正孔は 2-プロパノールに消費され，電子が蓄積したことに由来する PA 信号の増加が確認できた．また，プローブ光波長によって飽和強度が異なるのは，トラップ準位内の電子の量を反映していると考えられる．また，UV 照射後，鉄(III)イオン（Fe^{3+}）をアクセプタとして添加すると，PA 信号が減少した．アクセプタ無添加では，この減少が極端に遅くなることから，アクセプタとして添加によるこの減少は，蓄積電子がアクセプタと反応することに由来すると考えられる．このときの PA 信号の減衰挙動を次式(1)でカーブフィッティングすることにより，速度定数を算出した．

$$I_{PA}(t) = C_1 \exp(-k\,t) + C_2 \quad \cdots \quad (1)$$

ここで，I_{PA} は PA 信号，t は時間，k は速度定数，C_1，C_2 は定数である．速度定数 k とプローブ光のエネルギーの関係を**図 1b** に示す。速度定数 k は，プローブ光のエネルギーに大きく依存しており，0.51 eV で最大値を示した．このことは，伝導帯下端から 0.51 V 正側に存在するトラップ電子が，最も Fe^{3+}と反応しやすいことを示唆しており，トラップ準位によって反応性が変わるということは，脱トラップすることなく直接反応できるトラップ電子が存在することを示唆している．また，この電子のトラップ準位の電位は+0.18 V vs SHE（pH 2.2）に相当し，Fe^{3+}の一電子還元の酸化還元電位+0.77 V よりも卑側に存在している．つまり，トラップ電子による反応には，アクセプタの酸化還元電位以外のファクターも含まれていることを示唆している．

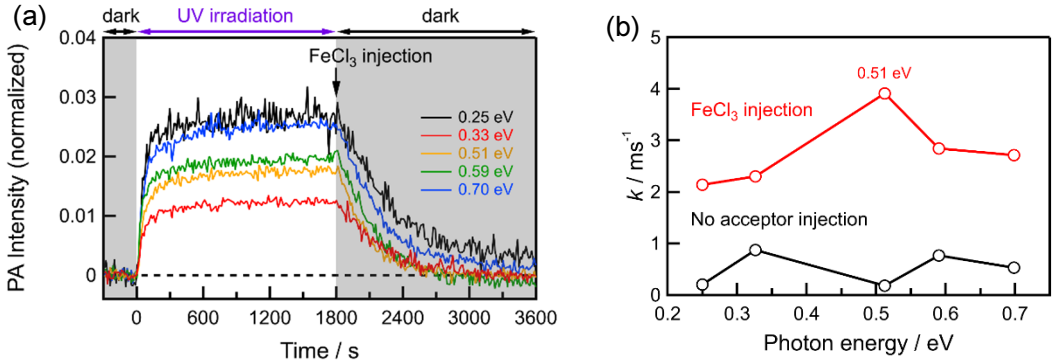

図 1　IR-PAS 測定結果．(a) 経時変化，(b) プローブ光のエネルギーと速度定数の関係．

② ２段階反応を用いて，ニトロベンゼン還元によるアニリン生成，二酸化炭素還元によるメタノール生成，助触媒添加による水素生成反応，硝酸イオン還元によるアンモニア生成が進行することを確認した．また，TiO_2 以外にも本反応系に適用可能な光触媒材料の探索を行い，いくつかの材料で有効に機能することを確認した．

＜引用文献＞

1) S. Ikeda, N. Sugiyama, S. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, H. Noguchi, K. Uosaki, T. Torimoto, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 778−783.
2) N. Murakami, O.O.P. Mahaney, R. Abe, T. Torimoto, B. Ohtani, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 11927－11935.
3) N. Murakami, T. Chiyoya, T. Tsubota, T. Ohno, *Appl. Catal. A: Gen.*, 348 (2008) 148－152.
4) R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 7780－7781.
5) N. Murakami, T. Shinoda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 (2018) 24519－24522.
6) T. Shinoda, N. Murakami, *J. Phys. Chem. C*,123 (2019) 12169－12175.

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計8件（うち査読付論文　8件／うち国際共著　2件／うちオープンアクセス　0件）

１．著者名 Shinoda Tatsuki、Murakami Naoya	４．巻 52
２．論文標題 Photoacoustic Infrared Analysis of the Reactivity of Electrons Accumulated in Titanium(IV) Oxide Particles Under a Liquid-phase Photocatalytic Condition	５．発行年 2023年
３．雑誌名 Chemistry Letters	６．最初と最後の頁 13～16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.220442	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Shinoda Tatsuki、Yamaguchi Yuichi、Kudo Akihiko、Murakami Naoya	４．巻 126
２．論文標題 Photoacoustic Spectroscopic Analysis of Electron-Trapping Sites in Titanium(IV) Oxide Photocatalyst Powder Treated by Ball Milling	５．発行年 2022年
３．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	６．最初と最後の頁 20975～20982
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c07064	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Murakami Naoya、Suenaga Masato、Deguchi Ryota	４．巻 141
２．論文標題 Reduction of nitrate to ammonia using photocatalytically accumulated electrons on titanium(IV) oxide in a time-separated redox reaction	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Inorganic Chemistry Communications	６．最初と最後の頁 109585～109585
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.inoche.2022.109585	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Cao Yu、Lou Shi Nee、Wang Sicong、Yang Hui、Zhang Qitao、Wang Chengyin、Murakami Naoya、Ohno Teruhisa	４．巻 634
２．論文標題 Fe(III)-Pt(II) oxide-co-sensitized brookite TiO2 nanorods for photocatalytic degradation of acetaldehyde under visible light	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Applied Catalysis A: General	６．最初と最後の頁 118539～118539
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apcata.2022.118539	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1．著者名 Shinoda Tatsuki、Murakami Naoya	4．巻 126
2．論文標題 Accumulation Process of Photogenerated Electrons in Titanium(IV) Oxide Photocatalyst Particles: Photoacoustic Infrared Spectroscopy Study	5．発行年 2022年
3．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6．最初と最後の頁 4889～4898
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c00603	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Shinoda Tatsuki、Yamaguchi Yuichi、Kudo Akihiko、Murakami Naoya	4．巻 56
2．論文標題 In situ photoacoustic analysis of near-infrared absorption of rhodium-doped strontium titanate photocatalyst powder	5．発行年 2020年
3．雑誌名 Chemical Communications	6．最初と最後の頁 14255～14258
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/DOCC06414A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Murakami Naoya、Watanabe Ryo	4．巻 22
2．論文標題 Simultaneous Measurements of Photoabsorption and Photoelectrochemical Performance for Thickness Optimization of a Semiconductor Photoelectrode	5．発行年 2020年
3．雑誌名 ACS Combinatorial Science	6．最初と最後の頁 791～795
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscombsci.0c00113	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

1．著者名 Zheng Zhi、Murakami Naoya、Liu Jingjing、Teng Zhenyuan、Zhang Qitao、Cao Yu、Cheng Honghui、Ohno Teruhisa	4．巻 12
2．論文標題 Development of Plasmonic Photocatalyst by Site‐selective Loading of Bimetallic Nanoparticles of Au and Ag on Titanium(IV) Oxide	5．発行年 2020年
3．雑誌名 ChemCatChem	6．最初と最後の頁 3783～3792
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cctc.202000366	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕　計11件（うち招待講演　0件／うち国際学会　2件）

１．発表者名 篠田樹，村上直也
２．発表標題 液相系光触媒反応場における酸化チタン(IV)中の電子蓄積・放出挙動の光音響解析
３．学会等名 第130回触媒討論会
４．発表年 2022年

１．発表者名 末永真里,村上直也
２．発表標題 二酸化チタン光触媒を用いた二層反応系での芳香族化合物の水素化
３．学会等名 第130回触媒討論会
４．発表年 2022年

１．発表者名 Masato SUENAGA,Naoya MURAKAMI
２．発表標題 Photocatalytic hydrogenation of nitrobenzene to aniline in two-phase reaction system using titanium (IV) oxide particles
３．学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9)（国際学会）
４．発表年 2022年

１．発表者名 Tatsuki SHINODA,Naoya MURAKAMI
２．発表標題 Photoacoustic infrared spectroscopic analysis of energy levels and accumulation process of trapped electrons in titanium (IV) oxide photocatalyst particles
３．学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9)（国際学会）
４．発表年 2022年

１．発表者名 藤田壮陽,村上直也
２．発表標題 光音響効果を用いた気相水分解反応の内部量子効率測定
３．学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
４．発表年 2022年

１．発表者名 重久花乃子,村上直也
２．発表標題 二酸化チタン中の蓄積電子を利用した二酸化炭素の選択的還元反応
３．学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
４．発表年 2022年

１．発表者名 末永真里,村上直也
２．発表標題 二酸化チタン光触媒反応を用いた二層溶媒中でのニトロベンゼン水素化
３．学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
４．発表年 2022年

１．発表者名 篠田樹，村上直也
２．発表標題 光音響測定にもとづく酸化チタン(Ⅳ)光触媒におけるトラップ電子の生成過程の解明
３．学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
４．発表年 2021年

１．発表者名 末永真里，村上直也
２．発表標題 二酸化チタン中の蓄積電子を用いたアンモニア生成
３．学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
４．発表年 2021年

１．発表者名 篠田 樹、村上 直也
２．発表標題 光音響分光法を用いた酸化チタン粒子中の欠陥準位の検出と電子蓄積過程の観察
３．学会等名 電気化学会第88回大会
４．発表年 2021年

１．発表者名 篠田 樹、村上 直也
２．発表標題 赤外光音響分光法による粉末光触媒の電子トラップ準位の評価
３．学会等名 第127回触媒討論会
４．発表年 2021年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

６．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考

７．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕　計0件

８．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関