



Title	Molecular Mechanism of Oxygen Photoevolution Reaction on Metal Oxide and Oxynitride Photocatalysts, Revealed by In situ FTIR and PL Spectroscopy
Author(s)	中村, 龍平
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1384
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	中村 龍平
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 19559号
学位授与年月日	平成17年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Molecular Mechanism of Oxygen Photoevolution Reaction on Metal Oxide and Oxynitride Photocatalysts, Revealed by In situ FTIR and PL Spectroscopy (<i>In situ</i> 表面分光法で明らかにされた、金属酸化物および窒酸化物光触媒上における光酸素発生反応の新規分子論的機構)
論文審査委員	(主査) 教授 中戸 義禮 (副査) 教授 松村 道雄 教授 宮坂 博

論文内容の要旨

二酸化チタンに代表される金属酸化物半導体は、光エネルギー変換や光環境浄化に適した光触媒として、多くの研究がなされている。しかし、この場合、どこまで可視光化できるかという問題とともに、光活性や耐久性の低下が心配されている。これらの問題を解決し、真に高性能な光反応系を実現するためには、金属酸化物表面で起こる光反応の機構を明らかにし、それを踏まえた材料開発を行う必要がある。以上の観点から、申請者は明確な反応機構の確立を目的に、表面反応の中間体の分光学的 *in situ* 直接観察および金属酸化物表面構造の原子レベル制御の2点から研究方法の開拓を進め、これを通じて反応機構の解明を行ってきた。本論文では、特に光機能界面として最も重要な TiO_2 微粒子/水溶液界面における水の光酸化(酸素発生)反応に焦点をあて、この反応の機構を原子・分子のレベルで解明した。

まず申請者は、表面高感度赤外分光法として多重内部反射法を開発し、 TiO_2 微粒子/水溶液界面における光反応中間体の *in situ* 観察を可能にした。特に多重内部反射用のプリズムの選択に工夫をこらし、新たに Diamond 単結晶を利用することにより、従来の水溶液系における赤外分光では極めて困難であった低波数領域の吸収測定を可能にし、これによって水溶液中における TiO_2 光触媒上の光酸素発生反応の表面中間体の *in situ* 直接検出に世界で初めて成功した。さらに溶液の pH 変化、酸素同位体等の効果を詳細に調べ、光酸素発生反応の開始反応として“水分子の求核攻撃機構”を提案した。これは、水の光酸化反応が“電子移動型の酸化機構”によって進行するという従来の常識を大きく覆す結果であり、可視光応答性光触媒の活性化と安定化、さらには過電圧の低下が切望されている酸素電極反応の高効率化の研究に重要なと考えられる。

論文審査の結果の要旨

金属酸化物光触媒は太陽エネルギー変換や光環境浄化の観点から近年注目を集めている。本研究は、明確な反応機

構の確立を目的に、光触媒表面反応の中間体の分光学的 *in situ* 観察および光触媒表面構造の原子レベルでの制御の2点から研究方法の開拓を進め、これを通じて反応機構の解明を行っている。

まず1章では、表面高感度赤外分光法として多重内部反射法を開発し、 TiO_2 微粒子/水溶液界面における酸素還元反応の中間体を *in situ* 観察している。ついで2章では、多重内部反射用のプリズムに工夫をこらし、従来の水溶液系の赤外分光法では困難であった低波数領域 ($1000\sim550\text{ cm}^{-1}$) の測定を可能にし、これによって TiO_2 光触媒上の光酸素発生反応の表面中間体の *in situ* 直接検出に世界で初めて成功し、これを踏まえて、この反応が“水分子の求核攻撃機構”により開始されるという新機構を提案している。

3章では、もう一つの高感度表面分光法として *in situ* PL 法を開発し、HF 浸漬-高温アニール法で作成した“原子レベルで平坦な (110) および (100) TiO_2 (rutile) 表面”を用いて、光酸素発生における反応活性サイトの原子レベルでの同定を行い、PL は表面捕捉正孔から発していることを明らかにしている。

4章では、窒素ドープ TiO_2 や $TaON$ などの窒素含有金属酸化物を用いた可視光照射下での光酸素発生反応の機構の検討を行い、可視光照射下での水の酸化反応も“水分子の求核攻撃機構”で進行することを明らかにしている。また *in situ* FTIR 法による表面の観察から、水の光酸化反応によって窒素含有金属酸化物の表面は酸化膜で覆われ、光酸素発生反応はこの酸化膜上で進行していることも明らかにしている。

以上のように、本論文は、新しい表面分光法を開発し、光酸素発生反応などの重要な光触媒反応の中間体を直接観察し、新しい機構を提案し確立している。これらの成果は極めて独創的であり、国内外の関連分野に大きなインパクトを与えており、よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。