

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Temperature dependence of photocatalysis
著者(和文)	張葉平
Author(English)	Yohei Cho
出典(和文)	学位:博士(学術), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12593号, 授与年月日:2023年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:宮内 雅浩,中島 章,松下 伸広,生駒 俊之,山口 晃
Citation(English)	Degree:Doctor (Academic), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12593号, Conferred date:2023/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	張葉平	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	宮内雅浩	教授	山口晃	テニュアト ラック助教
	審査員	中島章	教授		
		松下伸広	教授		
生駒俊之		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Temperature dependence of photocatalysis」と題して 8 章から構成され、英文で記述されている。

第 1 章「Introduction」では、今日の環境問題やエネルギー問題について説明し、これらの問題を解決する一つの有望な手段である光触媒の可能性を述べている。そして、光触媒の性能に関わる重要な因子である温度の影響が十分に検討されていないことを問題提起し、同時に温度の効果を研究するための難しさとその重要性を説明している。

第 2 章「Temperature dependence of bandgap」では、光触媒反応の最初のステップである光励起の温度依存性について議論している。温度可変条件で紫外・可視分光を計測できるシステムを構築し、光触媒に用いられる代表的な酸化物 8 種類のバンドギャップを 22°C から 500°C までの条件で測定している。いずれの酸化物においても、加熱によって顕著なバンドギャップの狭帯が確認され、特に気相系で高温で反応させる光触媒反応においてバンドギャップの温度依存性を検討する重要性を示している。さらに、バンドギャップが狭帯する度合いと最近接の金属と酸素の結合距離が相関をもつことを見出している。これらの結果はフォノンにより変化できる原子間距離と、変化した際の電子軌道の相互作用が関係していると考えられている。

第 3 章「Temperature dependence of action spectra」では、昇温によりバンドギャップが狭帯した際、新たに吸収できるようになったフォトンにより励起したキャリアが光触媒反応を起こせるかを実験により検証している。酸化チタンによる水の酸化、酸化チタン粉末による気相中の 2-プロパノールの酸化、Pt/TiO₂ による水素生成の照射光の波長依存性を調べ、全ての反応系で加熱によって新たに吸収できるようになったフォトンが光触媒反応を駆動できることを示している。この結果は、熱が光触媒のバンドエンジニアリングのための戦略として使えるということを示している。

第 4 章「Kinetics of excited carriers in accordance with applied bias」では、表面の蓄積層の視点に立ち、そこへと分離される励起キャリアと、反応、そして再結合の速度論の温度依存性を調べている。本章では光電気化学システムを構築し、酸化チタンによる水の酸化をモデル反応として扱っている。まず、電位の依存性を調べると、表面蓄積正孔の再結合(BER)は 0.8 V (対可逆水素電極電位) 以下でのみ起こることがわかった。そして、温度依存性は BER が起こる領域において強く発現し、起こらない領域においては顕著でないことを発見した。いずれの電位領域においても励起キャリアの反応速度が向上していたものの、BER が起こる低電位領域においては、低温では BER を起こしてしまっていた表面蓄積正孔が昇温により水の酸化反応に寄与したため顕著な温度依存性を示したのであろうと考察している。これらの結果から、昇温に伴う励起キャリア移動の温度依存性を総括している。

第 5 章「Establishment a Theory for Utilizing Rotating Disk Electrodes in Photocatalysis」では、これまで主に電気化学の評価に用いられてきた回転ディスク電極法を光電気化学に応用する取り組みを述べている。電気化学では回転数の向上に対して電流は必ず向上するが、光電気化学では電流が減少するという現象を発見し、その理由として正孔が寿命を持つことにより回転数の向上に伴って反応基質との遭遇確率が下がるためであろうと考察している。この考察をもとに理論式を構築すると実験結果をよく再現することを示している。光電流の減少が正孔の寿命に起因することから、この理論式を実験結果にフィッティングすると表面の正孔の寿命を評価できることを意味する。再結合の評価は非常に難しい技術であるため、本手法が新しい技術に成りえることが述べられている。

第 6 章「Temperature dependence study of photocatalysis using rotating disk electrode」では、第 5 章で確立した手法を用いて光触媒の反応温度依存性を評価している。同一のサンプルで光強度、反応温

度を制御した状態で光電流の回転数依存性を測定し、その結果を理論式でフィッティングしている。理論式はその結果全てをうまくフィッティングできたことから、理論式の妥当性が一定程度保証されることが述べられている。さらに、実験結果を工業的な視点から解釈すると、一定のフォトンが照射されたときにそれを最大限利用できる反応条件が提案できることを意味している。具体的には、反応温度は上げた方が活性には優位に働くが、回転数に関しては、光強度に依存して最適化すべきという考えを述べている。すなわち、実際の反応系における攪拌の程度が光強度などの条件に応じて最適化されるべきであることを指摘している。

第7章「Scientific contribution of this work」では、本研究が科学的な視点からどのような貢献を果たしたかを述べている。光触媒表面における競合である BER と反応の制御の一つの手法として反応温度を再定義できることを示している。また、本研究の結果から光電気化学におけるアレニウス式による活性化エネルギーの解釈を提案している。さらに、回転ディスク電極法が光触媒に適用可能であることを示している。

最後に、第8章「Conclusion」では全体の結論をまとめ、熱を考慮した際の光触媒の性能向上の設計指針を提供している。

これらを要するに、光触媒反応の各プロセスに対応する手法を用いて温度依存性を詳細に調査し、理解し、さらに熱を駆使した光触媒の活性向上の指針を示している。よって、本論文は博士(学術)の学位論文として十分価値あるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。