

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	半導体光触媒に対する酸化コバルトナノ粒子の担持効果
Title(English)	
著者(和文)	岡崎めぐみ
Author(English)	Megumi Okazaki
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11724号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:前田 和彦,石谷 治,岡田 哲男,小松 隆之,沖本 洋一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11724号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 理学 )
学生氏名： Student's Name	岡崎 めぐみ		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	前田 和彦	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	石谷 治	

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

太陽光エネルギーから再生可能エネルギーである水素を得る技術の一つとして、半導体光触媒を用いた水分解反応が注目を集めている。この反応では、半導体が有するバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射することで励起種が生成し、半導体表面上にて酸化還元反応が進行する。この中で、励起種の容易な再結合によって光触媒活性が低下することが知られている。そこで励起種の再結合を防ぐ手法として、励起種を捕捉することが可能な助触媒ナノ粒子の半導体表面上への修飾が一般的に用いられる。中でも金属酸化物ナノ粒子は、水の酸化に伴う酸素生成反応に対する助触媒として作用することが知られており、これまで多くの半導体光触媒活性向上に大きく寄与してきた。しかし、助触媒担持は反応活性向上のための一つの手段に過ぎず、助触媒そのものに着目した研究はほとんど成されていなかった。

本研究では、水の酸化助触媒として広く知られている酸化コバルト( $\text{CoO}_x$ )ナノ粒子に着目し、半導体光触媒への担持効果を調査した。さらに、これまで経験的に選定されていた助触媒ナノ粒子の触媒能を決定し得るパラメータを見出すと共に、水の酸化反応に有効な助触媒の選定指針の提案を試みた。

第 1 章では、本研究の意義およびその目的について述べた。

第 2 章では、 $\text{CoO}_x$  ナノ粒子が有する水の酸化助触媒能を調査することを目的に掲げ、 $\text{Au}$  ナノ粒子を担持した  $\text{TiO}_2$  光電極( $\text{Au}/\text{TiO}_2$  光電極)への位置選択的な  $\text{CoO}_x$  助触媒担持による水の酸化性能向上を試みた。ここで、 $\text{Au}/\text{TiO}_2$  光電極は  $\text{Au}$  ナノ粒子と  $\text{TiO}_2$  の界面が水の酸化反応場であることが知られており、励起種の寿命が短いことが問題点として指摘されていた。そこで本研究では、 $\text{CoO}_x$  助触媒を水の酸化反応場( $\text{Au}$  ナノ粒子と  $\text{TiO}_2$  の界面)に対して位置選択的に修飾する手法を開発し、さらに水の酸化性能を  $\text{CoO}_x$  担持前と比較して 2~3 倍向上することに成功した。この効果は  $\text{CoO}_x$  をランダムに修飾したときよりも明白であり、水の酸化反応場に対し位置選択的に助触媒を修飾する重要性が強調された。

第 3 章および第 4 章では、 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$  光触媒の動作機構について詳細な調査を行った。 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$  光触媒では、 $\text{CoO}_x$  から  $\text{TiO}_2$  の伝導帯への電子遷移に伴い、可視光下で水の酸化反応が進行することが知られている。第 3 章では、第一遷移金属酸化物( $\text{MO}_x$ )を  $\text{TiO}_2$  表面に修飾し、それらの可視光下における水の酸化光触媒活性について調査した。結果として最も高い水の酸化光触媒活性を示したのは  $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$  であり、 $\text{CoO}_x$  ナノ粒子が特異的な性質を有することを明らかとした。また第 4 章では、 $\text{TiO}_2$  以外の光触媒(チタン酸塩)を担体として用いたときの水の酸化光触媒活性を調査した。その結果チタン酸塩でも水の酸化反応の進行が確認された。最高活性を示した  $\text{SrTiO}_3$  ではその粒径と光触媒活性間の相関についても調査を行い、 $\text{CoO}_x$  が高分散に担持され、かつ十分な光吸収強度を有することで光触媒活性が向上することが明らかとなった。

通常の半導体光触媒ではそのバンド端準位、分子触媒では HOMO/LUMO の準位が(光)触媒反応に対する「駆動力」として理解される。しかし半導体粉末表面上に不均一に担持されたナノ粒子上での(光)触媒反応では、ナノ粒子が有するポテンシャルが可視化されていないことにより、駆動力を見積もることが困難であった。そこで第 5 章では、 $\text{CoO}_x$  はじめとした  $\text{MO}_x$  中の電子の電気化学ポテンシャルに着目し、それを見積もることで、表面担持ナノ粒子が持つ水の酸化反応に対する「駆動力」の調査を行った。手法としてはルテニウム錯体を光増感剤として用いた非電気化学的・光化学的な水の酸化反応系を応用し、その結果  $\text{CoO}_x$  は水の酸化反応に対し最大 0.3 V の擬過電圧を有していることを明らかとした。さらには  $\text{CoO}_x$  以外の水の酸化助触媒ナノ粒子を用いて同様の調査を行ったところ、水の酸化に対する擬過電圧の大小関係の序列は  $\text{RuO}_x < \text{IrO}_x < \text{CoO}_x < \text{NiO}_x$  となることが確認され、電気化学触媒系での測定における一般的な傾向に一致していた。したがって、半導体粉末上に不均一に担持された  $\text{MO}_x$  ナノ粒子に対し、水の酸化反応に対する駆動力を正確に見積もることに成功し、さらにはこの駆動力が  $\text{MO}_x$  ナノ粒子上での水の酸化触媒反応活性に深く影響を与えているパラメータであることが強く示唆された。

第 6 章では、本博士論文の研究成果をまとめ、今後の展望について述べた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 理学 )
学生氏名： Student's Name	岡崎 めぐみ		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	前田 和彦	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	石谷 治	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

Water splitting reaction using semiconductor photocatalyst has been attracted to obtain the hydrogen energy from solar energy. In this reaction, it is known that the recombination of excited carriers is one of the main causes to reduce the photocatalytic activity. In order to avoid the recombination process, modification of the cocatalyst nanoparticles onto the semiconductor surface is generally applied to capture the excited carriers to promote carrier separation. Particularly, metal oxide nanoparticles are widely known as cocatalysts for water oxidation reaction, and they have been contributed to the enhancement of photocatalytic activities for water oxidation. However, previous studies rarely investigated the detailed parameters of cocatalyst itself, because cocatalyst modification has recognized to be a method to improve the activity. In this work, I focused on cobalt oxide ( $\text{CoO}_x$ ) nanoparticle which is known as a good water oxidation cocatalyst in order to investigate its parameter and modification effects onto the photocatalyst.

In Chapter 1, importance of this work was described from the current status of the photocatalysis.

In Chapter 2,  $\text{CoO}_x$  cocatalyst was site-selectively modified onto  $\text{TiO}_2$  thin film photoanode modified by Au nanoparticles ( $\text{Au}/\text{TiO}_2$  photoanode). The photo-assisted electrochemical method for  $\text{CoO}_x$  modification was developed to modify  $\text{CoO}_x$  cocatalyst only for the water oxidation active site. By this method, water oxidation performance was enhanced for 2~3 times by  $\text{CoO}_x$  modification.

In Chapter 3, and Chapter 4, the investigation of the mechanism of  $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$  photocatalyst was employed. This photocatalyst can proceed water oxidation under visible light by the electron transition from  $\text{CoO}_x$  to  $\text{TiO}_2$ . It was confirmed that  $\text{CoO}_x$  showed the highest photocatalytic activity among other first-row transition-metal oxide, and the highly dispersion of  $\text{CoO}_x$  is important to raise those photocatalytic activities.

In Chapter 5, the electrochemical potential of  $\text{CoO}_x$  nanoparticles were estimated by photochemical water oxidation system using ruthenium photosensitizers. The pseudo-overpotential for water oxidation over metal oxide nanoparticles was successfully estimated in ~50 mV of error by this established methodology.

In Chapter 6, the thesis was summarized and future perspectives of this research field were described.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).