

博士論文

オペランド分光計測に基づく

光触媒メタン転換反応の微視的メカニズム解明

2023年3月

総合研究大学院大学 物理科学研究科 機能分子科学専攻

分子科学研究所

佐藤 宏祐

博士論文の要旨

Methane, the main component of natural gas and a ubiquitous natural carbon resource, has the most robust C–H bonds and the highest activation barrier among the hydrocarbon species. Therefore, conversion of the most unreactive hydrocarbon of methane under mild reaction condition is challenging, remaining one of the globally important agendas for the development of a green society. Photocatalysis is a promising technology in which redox reactions are promoted by light; the endergonic steam reforming reaction of methane can be photocatalyzed at ambient conditions beyond thermodynamic limitations. In principle, the oxidation and reduction reactions are induced on the surface of photocatalysts by photogenerated holes and electrons, respectively. However, despite intensive research in the past, the microscopic redox reaction mechanism is not yet clear. The lack of an accurate and comprehensive understanding of the mechanism and reactive species obscures the design strategies of optimal reaction system for the photocatalytic conversion of methane.

For elucidating the microscopic redox reaction mechanism and the reactive species, I have addressed the challenge of the *operando* measurements on methane photocatalysis. The correlation between the result of *operando* measurements and the photocatalytic performance contains essential information on the reactive photogenerated species. Here, I briefly describe my work on (I) the reactive hole-derived species contributing to the oxidation reaction: methane activation and (II) the reactive electron species contributing to the reduction reaction: hydrogen formation.

(I) Critical role of interfacial water on photocatalytic methane oxidation

I employed three metal oxides as representative d^{10} (Pt/Ga₂O₃) and d^0 (Pt/NaTaO₃ and Pt/TiO₂) photocatalysts. The reaction activity of these photocatalysts exposed to methane gas was evaluated under dry ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ kPa) and wet conditions ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ kPa). The total methane conversion rates to carbon-containing products (CO₂, CO, and C₂H₆) under wet conditions were dramatically improved by typically more than 30 times at ambient temperatures (~300 K) and pressures (~1 atm) in comparison to dry conditions. Notably, ethane production was also enhanced for all photocatalysts owing to the presence of interfacial water, although water itself is not involved in the equation of methane coupling reaction ($2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$). This indicates that interaction of methane with interfacial water plays a key role in the photocatalytic C–H

activation of methane ($\text{CH}_4 \rightarrow \cdot\text{CH}_3$), which is an independent feature of the d^{10} and d^0 photocatalyst materials.

To shed light on the role of interfacial water in the C–H cleavage process, I conducted *operando* infrared (IR) spectroscopy with isotope-labeled water (D_2O) for the three photocatalysts under the reaction conditions. On the *operando* IR spectra, O–H stretching peaks derived from the hydrogen-bonded adsorbed HDO molecules emerged under UV irradiation and the peak growth rates of HDO have good correlations with the methane conversion rates. This indicates that the hydrogen abstraction process on catalyst surfaces by photoactivated interfacial water species ($\text{CH}_{4(\text{gas})} + \cdot\text{OD}_{(\text{ad})} \rightarrow \cdot\text{CH}_{3(\text{ad})} + \text{HDO}_{(\text{ad})}$) is the initial key step under wet conditions; the interfacial water species ($\cdot\text{OD}_{(\text{ad})}$) act as the reactive hole-derived species on methane photocatalysis. The $\cdot\text{OD}_{(\text{ad})}$ is preferentially formed via the oxidation of adsorbed water molecule by the surface-trapped holes ($\text{D}_2\text{O}_{(\text{ad})} + h^+ \rightarrow \cdot\text{OD}_{(\text{ad})} + \text{D}^+$). Moreover, kinetic advantage on water activation was clarified in the additional *ab initio* molecular dynamics simulation. These experimental and theoretical results indicate that the interfacial water kinetically plays crucial roles beyond the traditional thermodynamic concept of redox potential, in which oxidation of water by surface trapped holes is less thermodynamically favored than methane oxidation.

The microscopic properties of the initial methane activation ($\text{CH}_4 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) directly affect the macroscopic reaction kinetics and optimal reaction conditions, as follows. The methyl radical ($\cdot\text{CH}_3$) intermediate undergoes multistep surface reactions to form C_2H_6 , CO, and CO_2 through multiple intermediates. I constructed a reaction model and estimated the stabilization energy of $\cdot\text{CH}_3$ intermediate (U) to be ~ 40 kJ/mol by curve fitting of the P_{CH_4} profile of photocatalytic methane conversion. The U value determines the threshold pressure of methane at which the methane conversion rate gets almost maximized. The threshold pressure becomes extremely high (~ 1000 atm) if the photocatalytic methane conversion is initiated by the molecularly physisorbed intermediate with an adsorption energy of ~ 15 kJ/mol; meanwhile, the value is comparable to or lower than 1 atm if the conversion is initiated by the dissociatively chemisorbed $\cdot\text{CH}_3$ intermediates with an adsorption energy of ~ 40 kJ/mol. Thus, the moderate stabilization of the $\cdot\text{CH}_3$ radical intermediate has direct consequences on the maximization of photocatalytic performance under ambient pressures (~ 1 atm).

Previous *ex-situ* observation methods have shown that photogenerated holes can be present on the surfaces of photocatalysts in various forms, such as holes trapped at surface lattice oxygen sites and holes trapped as surface hydroxyl radicals or ad-atom oxygen radicals derived

from adsorbed water species. However, definitive identification of the reactive species in the methane activation has been difficult with the traditional *ex-situ* measurement techniques owing to the huge gap between the measurement and actual working conditions for methane photocatalysis. By combining real-time mass spectrometry and *operando* IR spectroscopy, this study expanded the molecular-level understanding of the photocatalytic C–H activation. I have shown that the methane activation is hardly induced by the direct interaction with the trapped hole at the surface lattice oxygen site; instead, activation is significantly promoted by hydrogen abstraction from methane by the photoactivated interfacial water species. The microscopic knowledge on methane activation provides a fundamental basis for the rational interface design of photocatalytic systems toward the sustainable utilization of methane under ambient conditions.

(II) Identification of reactive electron species for photocatalytic hydrogen evolution

After the water activation ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{ad})} + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{OH}_{(\text{ad})} + \text{H}^+$), hydrogen is produced through reduction reaction of the proton by the photogenerated electrons ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2$). Energetically, the photogenerated electrons are widely distributed at various trapped sites in the band gap of the semiconductor photocatalyst. A number of IR absorption measurements on photocatalysts have been conducted for observing photogenerated electrons using the characteristic IR absorption features of electron species. However, there remain fundamental problems in *operando* observation and identification of the "reactive" photogenerated electron species due to sample heating. Temperature of the catalysts inevitably rises upon irradiation of excitation light under the photocatalytic reaction. The faint spectroscopic signal derived from the reactive photogenerated electron species is typically obscured by the huge signal derived from non-reactive thermally excited electron species. It has thus been suggested that conventional *operando* spectroscopic measurements cannot extract the key information on the reactive species.

In this study, by modulating the excitation light intensity periodically and conducting *operando* IR spectroscopy in synchronization with the period, I succeeded in removing the thermal response and identifying the reactive photogenerated electron species for hydrogen evolution on photocatalytic steam reforming of methane. On the *operando* absorbance change spectra from non-illuminated conditions (dark conditions) to illuminated conditions (reaction conditions) for Pt/Ga₂O₃ exposed to methane gas and water vapor, broad absorption bands attributed to various electron species were detected. Among the observed absorption bands in broad infrared region (1000–5500 cm⁻¹), the only band with a peak at ~2100 cm⁻¹ declined in clear response to the enhancement of the hydrogen formation rate. This correlation indicates that

the electrons shallowly trapped at the in-gap states of Ga_2O_3 ~ 0.26 eV below the conduction band minimum are the reactive electrons involved in photocatalytic hydrogen evolution.

Furthermore, this *operando* IR measurement clarified the reservoir role of the shallowly trapped states. Previous studies assert that noble metal cocatalysts serve as electron sinks. If the Pt cocatalysts on $\text{Pt}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ photocatalysts serve as electron sinks, the absorption band derived from the electrons in Pt cocatalysts should correlate to the hydrogen formation rate. Nevertheless, the only band of ~ 0.26 eV shallowly trapped electrons declined in response to the photocatalytic activity. This indicates that the states of the Pt cocatalysts are almost fully occupied under working conditions and the shallowly trapped states serve as a reservoir for reactive electron species instead of Pt cocatalysts. This reservoir role was rationally described based on the kinetic model analysis.

The kinetic analysis indicates that $\sim 40\%$ of photogenerated electrons are still available under working conditions. For consuming the reserved reactive electrons more efficiently and enhancing the performance of photocatalytic hydrogen evolution, to increase the density of photoactivated water species on catalyst surfaces is of utmost importance because methane is activated by the interfacial water species. Thus, further knowledge on the photocatalytic activation of interfacial water and surface engineering strategies based on the microscopic knowledge are required in the future.

In summary, I have revealed the microscopic redox reaction mechanism on photocatalytic steam reforming of methane comprehensively. On oxidation side (methane activation), the interfacial water species play a crucial role as the hole-derived species. On reduction side (hydrogen formation), the electrons shallowly trapped at the in-gap states of Ga_2O_3 ~ 0.26 eV below the conduction band minimum act as the reactive electron species. To design optimal photocatalytic system and enhance the photocatalytic performance, it is also required to spatially identify where the reactive species are present. For tackling this challenge, I would like to extend the *operando* spectroscopic methodology to microscopic measurements as my future work.

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 熱触媒による天然ガスと水蒸気からの水素生成	1
1.1.2 光触媒によるメタンと水蒸気からの水素生成	2
1.1.3 光触媒反応の基本スキーム	4
1.2 研究目的・本論文の意義	6
1.3 第1章の参考文献	7
第2章 試料	10
2.1 酸化物光触媒	10
2.1.1 β -Ga ₂ O ₃	10
2.1.2 NaTaO ₃	12
2.1.3 anatase TiO ₂ (ST-01)	12
2.2 金属助触媒の担持	13
2.2.1 含浸法による担持	13
2.2.2 光電着法による担持	14
2.3 試料特性評価	15
2.3.1 SEM・TEM測定	15
2.3.2 UV-vis測定	15
2.3.3 AFM測定	16
2.4 第2章の参考文献	18
第3章 オペランド赤外分光装置	19

第4章 実験原理	23
4.1 拡散反射分光における吸収の評価	23
4.1.1 Lambert–Beerの法則	23
4.1.2 Kubelka–Munk理論	24
4.1.3 スペクトルの定量的理解	27
4.2 Brunauer–Emmett–Teller (BET)モデルによる多層吸着の理解	29
4.3 第4章の参考文献	31
第5章 光触媒メタン転換における界面水の役割	32
5.1 序	32
5.2 実験試料および実験方法	34
5.3 実験結果	36
5.3.1 光触媒メタン転換における界面水の介在効果	36
5.3.2 界面水の介在によるC–H開裂の赤外分光観測	38
5.3.3 光触媒C–H活性化の <i>ab initio</i> MDシミュレーション	41
5.4 光触媒メタン転換活性を最大化する反応条件の速度論的導出	45
5.4.1 光触媒メタン転換活性のメタン分圧依存性	45
5.4.2 エタン生成プロセスの反応モデル	47
5.4.3 一酸化炭素および二酸化炭素生成プロセスの反応モデル	53
5.4.4 気相でのカップリング反応によるエタン生成の可能性	59
5.4.5 光触媒メタン転換活性を最大化する反応条件	60
5.5 結論と今後の展望	61
5.6 補遺	62
5.6.1 光触媒表面への水分子の吸着	62
5.6.2 光触媒表面へのメタン分子の吸着	64
5.6.3 光触媒メタン転換の選択性における界面水の効果	65
5.7 第5章の参考文献	67

第6章 光触媒水素生成反応における活性電子種の解明	72
6.1 序	72
6.2 実験試料	74
6.3 ミリ秒励起変調オペランド赤外分光測定	75
6.3.1 励起光照射による温度上昇	75
6.3.2 熱誘起キャリア由来の赤外吸収	76
6.3.3 ミリ秒励起変調オペランド赤外分光測定	77
6.3.4 吸着水の赤外スペクトルを利用した上昇温度の見積もり法	79
6.4 実験結果および考察	82
6.5 結論と今後の展望	88
6.6 補遺	89
6.6.1 紫外光強度変調オペランドFT-IRスペクトルにおける 振動ピークの帰属	89
6.6.2 電子種由来のスペクトルのフィッティング解析	91
6.6.3 電子種の密度と水素生成速度との相関の導出	92
6.6.4 Pt助触媒に捕捉された電子の密度と水素生成速度との相関	95
6.6.5 電子密度と水素生成速度との相関のフィッティング解析	96
6.7 第6章の参考文献	98
第7章 総括	103
謝辞	104
業績リスト	106

第1章

序論

1.1 研究背景

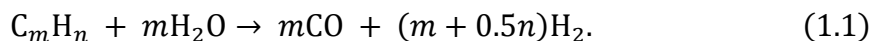
1.1.1 熱触媒による天然ガスと水蒸気からの水素生成

最初に、天然ガスについて概説する。最も代表的な気体化石燃料である天然ガスは、燃焼時に発生する二酸化炭素が石炭や石油と比較して少なく^[1]環境負荷が比較的小さい。また天然ガスは、輸送や貯蔵を容易にする目的で、しばしば液化される（液化天然ガス）。この液化の際に不純物が除去されるため、酸性雨や大気汚染の原因とされる窒素酸化物 NO_x や硫黄酸化物 SO_x の発生量も少ない^[2]。したがって、天然ガスは比較的クリーンな化石燃料であるとされている。

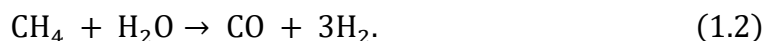
このような背景から、天然ガスの積極的な採取が世界的になされてきた。採掘技術の進歩により、従来のガス田だけでなくシェールガスのような非在来型の天然ガス資源も採取可能になりつつある。また、日本近海にも豊富に存在するとされるメタンハイドレートの採掘も徐々に現実味を帯びてきている^[3]。

一方で、天然ガスの主成分(~90%)であるメタン^[4]の温室効果を問題視する声もあがっている。一説には二酸化炭素と比較して20倍以上の温室効果があり^[5]、大気中の濃度は二酸化炭素に比べて低いにも関わらず、地球温暖化の約20%はメタンガスに起因しているとされている^[6]。そのため、天然ガス採掘の際に一部が大気中に放出されてしまうと、かえって地球温暖化を加速させてしまう可能性がある。また、天然ガスの採掘をおこなわずとも、北極圏での永久凍土の融解により放出されるメタンガスが、莫大な経済損失をもたらしうるとの指摘もある^[7]。以上のことから、天然ガスは精力的な採掘がすすんでいる一方で、積極的な消費が必要な資源であるといえる。

天然ガスを消費しつつ有用な化学物質を生成する反応として、水蒸気改質による水素生成反応が挙げられる。これは、ハーバー・ボッシュ法による工業的アンモニア合成の原料としてなど、さまざまな用途の水素を製造する一般的な方法であり、一般的には以下の反応式 (1.1) で記述される^[5]。



天然ガスの主成分であるメタン($m=1, n=4$)の場合は、以下の反応式 (1.2) となる^[5,8]。



近年では、二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギー源としても水素は注目を浴びており、その需要は年々高まっている^[9]。ちなみに、この反応によって生成した一酸化炭素と水素の混合ガスは合成ガスとよばれ、熱触媒を用いた以下に示すメタノール合成 (1.3) など、様々な有用化学物質を合成する原料となる^[10]。



以上のように、天然ガスの水蒸気改質反応には、環境問題やエネルギー問題をはじめとするさまざまな観点から、期待が寄せられている。

現在の工業的な天然ガスの水蒸気改質反応は、Ni系触媒^[11]やRu系触媒^[10]を用いて700–1100°C、20–40気圧といった高温高压環境で行われている^[12,13]。これは、メタン分子が炭化水素の中で最も強固なC–H結合（解離エネルギー: 439 kJ/mol）と高い対称性を有しており、活性化障壁が非常に高くなってしまうためである^[12]。持続可能なメタン・天然ガスの活用と水素生成に向けたon-site/on-demandでの転換技術を実現するためには、常温常圧での効率的な非熱的メタン活性化技術の開発が不可欠である^[13-15]。

1.1.2 光触媒によるメタンと水蒸気からの水素生成

前節で述べたように、エネルギー消費を最小限に抑えるため、反応温度を下げる事が強く望まれている。そこで、熱エネルギーの代わりに光や電圧（電流）などを外部から印加する方法が候補となる^[16,17]。光のエネルギーを利用した光触媒反応は、将来的には無尽蔵な太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する技術になりえるため、特に注目されている。実際、光触媒作用によりメタン転

換反応が進行することが報告されてきた^[18,19]。本節では、これまで実験的に報告されてきた光触媒メタン転換反応について、簡単に述べる。

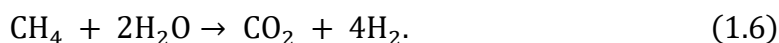
化学反応式の観点では最も単純な反応が、メタンのみを反応物とする以下の光触媒メタンカップリング反応である。



この反応は、慣習的には非酸化的メタンカップリング反応 (non-oxidative coupling of methane, NOCM) と呼ばれる。実際の反応では、量論的なエタン生成が観測されることはまれで、白金助触媒を担持した場合は特に水素生成過多となる場合が多いとされる^[20,21]。これは、以下のメタン分解反応が進行したためだと考えられている^[21,22]。

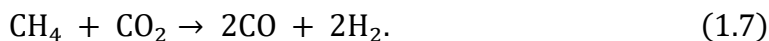


熱触媒と同様に、メタンと水蒸気を反応物として反応させる光触媒反応が、光触媒メタン水蒸気改質反応 (photocatalytic steam reforming of methane, PSRM) である。これまで、光触媒反応系では以下の反応が主反応として進行することが報告されている。



他の反応と比較してメタン転換効率が高くなる傾向があり、多くの白金担持酸化物半導体 (TiO_2 ^[23], NaTaO_3 ^[24,25], Ga_2O_3 ^[26,27], CaTiO_3 ^[28] など) で反応の進行が確認されている。

そのほか、温室効果ガスであるメタンと二酸化炭素を反応物とする以下の光触媒二酸化炭素改質反応 (photocatalytic dry reforming of methane, PDRM) も報告されている。



このように、光触媒を用いれば、比較的温和な条件でメタンを活性化させることができる。しかしながら、現在報告されている水素生成量は数 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 程度であり、実用化への道のりは遠い。飛躍的に活性を増大させるためには、反応機構の正確な理解が必要不可欠であるが、その詳細なメカニズムについては不明確な点がいまだ多く存在している。次節では、一般的な光触媒反応のメカニズムがどのように考えられているかを述べる。

1.1.3 光触媒反応の基本スキーム

半導体による光触媒反応は、大きく分けて次の3つのプロセスから成り立っているとされている。

- ①半導体触媒の光励起による電子-正孔対の形成
- ②電荷の分離と触媒表面の反応サイトへのトラップ
- ③触媒表面にトラップされた電荷による酸化還元反応

以下では、この各過程について述べる。

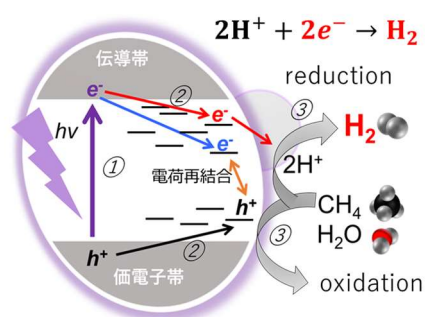


図1：光触媒の基本スキーム

①バンドギャップを超えるエネルギーをもった光が半導体に照射されると、価電子帯（Valence Band, VB）の電子が伝導帯（Conduction Band, CB）に励起される。この光励起に伴って、価電子帯には電子の空席に対応する正孔が生じる。近年では、利用可能な光の波長域を拡大するために、窒素ドーピングなどの手法によってバンドギャップを小さくする工夫が積極的に行われている^[29]。

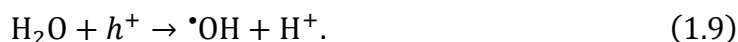
②様々なトラップサイトに捕捉されながら、光誘起電荷の一部が触媒表面の反応サイトに移動する。金属助触媒が半導体試料に担持されている場合、助触媒が電子の局在サイトとしてはたらくため、このステップが効率よく進行すると考えられている^[30]。また、この過程で電子と正孔対が再結合してしまうと、電荷が消滅してしまうため、先の酸化還元反応は起こらない。近年では、異なる結晶相をもつ半導体どうしを接合させることで、電荷再結合を抑制するような工夫がなされている^[31]。

③気相から試料表面に衝突した分子や試料表面に吸着した分子と、電荷の授受をおこない酸化還元反応が進行する。光誘起電子は還元反応に、光誘起正孔は

酸化反応によって、それぞれ消費される。特に、メタン水蒸気改質反応のように還元反応が水素生成反応である場合、この反応は以下のように書けると考えられている。



ここで、 H^+ は水やメタンの酸化反応により生じたプロトンである。金属助触媒には、この水素生成反応を触媒する作用もあるとされており^[32]、助触媒は主に還元反応の効率を支配していると考えられている。一方、酸化側の反応メカニズムについては、初期過程として以下の反応が考えられている。



しかし、微量かつ寿命の短い反応中間体を直接観測することは非常に困難であるため、この先の酸化過程や、具体的に上記の電荷授受がどのようなサイトで起こっているのかについては、いまだ不明瞭な点が多い。

1.2 研究目的

ここまで述べた通り，現状の光触媒材料の開発は，半導体内の電荷移動に関するプロセス（図1のプロセス①，②）に着目して行われてきた。さらに高活性な光触媒開発を進めてゆくためには，光触媒表面で生じる酸化還元反応（図1のプロセス③）に対する微視的な理解が不可欠である。本研究では，この酸化反応と還元反応に着目し，それぞれの反応を誘起する活性種「光誘起正孔」と「光誘起電子」をオペランド分光によって特定することを目的とした。表面反応の知見を得るには，反応が生じているまさにその場を直接分光観測するオペランド分光が有効である。

1.3 第1章の参考文献

- [1] Chaubey, R., Sahu, S., James, O. O. & Maity, S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **23**, 443-462 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.019>
- [2] Choudhary, T. V. & Choudhary, V. R. Energy-Efficient Syngas Production through Catalytic Oxy-Methane Reforming Reactions. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 1828-1847 (2008). <https://doi.org/10.1002/anie.200701237>
- [3] Liu, C.-J., Ye, J., Jiang, J. & Pan, Y. Progresses in the Preparation of Coke Resistant Ni-based Catalyst for Steam and CO₂ Reforming of Methane. *ChemCatChem* **3**, 529-541 (2011). <https://doi.org/10.1002/cctc.201000358>
- [4] Berman, A., Karn, R. K. & Epstein, A. Kinetics of steam reforming of methane on Ru/Al₂O₃ catalyst promoted with Mn oxides. *Applied Catalysis a-General* **282**, 73-83 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.12.003>
- [5] Meng, X. *et al.* Direct Methane Conversion under Mild Condition by Thermo-, Electro-, or Photocatalysis. *Chem* **5**, 2296-2325 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.008>
- [6] Navarro, R. M., Peña, M. A. & Fierro, J. L. G. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chemical Reviews* **107**, 3952-3991 (2007). <https://doi.org/10.1021/cr0501994>
- [7] Lee, J., Cho, H., Kim, M., Hall, S. & Moon, I. Double-Tube Reactor Design and Process Optimization for On-Site Steam Methane Reforming Processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **59**, 18028-18038 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02875>
- [8] Shan, J., Li, M., Allard, L. F., Lee, S. & Flytzani-Stephanopoulos, M. Mild oxidation of methane to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts. *Nature* **551**, 605-608 (2017). <https://doi.org/10.1038/nature24640>
- [9] Agarwal, N. *et al.* Aqueous Au-Pd colloids catalyze selective CH₄ oxidation to CH₃OH with O₂ under mild conditions. *Science* **358**, 223-227 (2017). <https://doi.org/10.1126/science.aan6515>
- [10] Yuliaty, L. & Yoshida, H. Photocatalytic conversion of methane. *Chemical Society Reviews* **37**, 1592-1602 (2008). <https://doi.org/10.1039/b710575b>

- [11] Hisai, Y. *et al.* Enhanced activity of catalysts on substrates with surface protonic current in an electrical field – a review. *Chemical Communications* **57**, 5737-5749 (2021). <https://doi.org/10.1039/d1cc01551f>
- [12] Yoshida, H. 光触媒によるメタン転化反応. *Catalysts and Catalysis* **59**, 325-330 (2017).
- [13] Singh, S. P., Anzai, A., Kawaharasaki, S., Yamamoto, A. & Yoshida, H. Non-oxidative coupling of methane over Pd-loaded gallium oxide photocatalysts in a flow reactor. *Catalysis Today* **375**, 264-272 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.023>
- [14] Yoshida, H. *et al.* Hydrogen Production from Methane and Water on Platinum Loaded Titanium Oxide Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 5542-5551 (2008). <https://doi.org/10.1021/jp077314u>
- [15] Shimura, K. *et al.* Photocatalytic Steam Reforming of Methane over Sodium Tantalate. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 3493-3503 (2010). <https://doi.org/10.1021/jp902761x>
- [16] Yamamoto, A., Mizuba, S., Saeki, Y. & Yoshida, H. Platinum loaded sodium tantalate photocatalysts prepared by a flux method for photocatalytic steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General* **521**, 125-132 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.031>
- [17] Shimura, K., Yoshida, T. & Yoshida, H. Photocatalytic Activation of Water and Methane over Modified Gallium Oxide for Hydrogen Production. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 11466-11474 (2010). <https://doi.org/10.1021/jp1012126>
- [18] Shimura, K., Maeda, K. & Yoshida, H. Thermal Acceleration of Electron Migration in Gallium Oxide Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 9041-9047 (2011). <https://doi.org/10.1021/jp110824n>
- [19] Shimura, K. & Yoshida, H. Hydrogen production from water and methane over Pt-loaded calcium titanate photocatalyst. *Energy & Environmental Science* **3**, 615-617 (2010). <https://doi.org/10.1039/b922793h>
- [20] Wang, Q. & Domen, K. Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies. *Chemical Reviews* **120**, 919-985 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00201>
- [21] Maeda, K., Teramura, K., Saito, N., Inoue, Y. & Domen, K. Improvement of photocatalytic activity of (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) solid solution for overall water splitting by co-loading Cr and another transition metal. *Journal of Catalysis* **243**, 303-308 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.07.023>

- [22] Gao, Y. *et al.* Directly Probing Charge Separation at Interface of TiO₂ Phase Junction. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **8**, 1419-1423 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00285>
- [23] Maeda, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **12**, 237-268 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001>
- [24] 東邦ガスグループ. 東邦ガス総合レポート 2021. (2021).
- [25] Modak, B., Srinivasu, K. & Ghosh, S. K. Band gap engineering of NaTaO₃ using density functional theory: A charge compensated codoping strategy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 17116-17124 (2014). <https://doi.org/10.1039/c4cp01578a>
- [26] 一般社団法人日本ガス協会. 天然ガスの特徴・種類, <<https://www.gas.or.jp/tokucho/>>.
- [27] Yamamoto, K., Boswell, R., Collett, T. S., Dallimore, S. R. & Lu, H. Review of Past Gas Production Attempts from Subsurface Gas Hydrate Deposits and Necessity of Long-Term Production Testing. *Energy & Fuels* **36**, 5047-5062 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c04119>
- [28] Yong, X. & Schoonen, M. A. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist* **85**, 543-556 (2000). <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>
- [29] Simakov, D. S. A., Wright, M. M., Ahmed, S., Mokheimer, E. M. A. & Román-Leshkov, Y. Solar thermal catalytic reforming of natural gas: a review on chemistry, catalysis and system design. *Catalysis Science & Technology* **5**, 1991-2016 (2015). <https://doi.org/10.1039/c4cy01333f>
- [30] 環境省. 温室効果ガス排出量 算定・報告・公表制度における算定方法・排出係数一覧.
- [31] Abdullah, B., Ghani, N. A. A. & Vo, D. V. N. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. *Journal of Cleaner Production* **162**, 170-185 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.176>
- [32] Inoue, Y. Photocatalytic water splitting by RuO₂-loaded metal oxides and nitrides with d0- and d10-related electronic configurations. *Energy & Environmental Science* **2**, 364-364 (2009). <https://doi.org/10.1039/b816677n>

第2章

試料

2.1 酸化物光触媒

2.1.1 β -Ga₂O₃

本研究では、 β -Ga₂O₃を中心にいくつかの酸化物の粉末試料でオペランド分光計測をおこなった。 β -Ga₂O₃の特徴は以下の通りである。

- (1) d¹⁰系の光触媒
- (2) 4.8 eVという大きなバンドギャップ
- (3) 還元反応や高温に対する高い耐性

1点目に関してGaはd軌道の電子が全て埋まったd¹⁰系に属する。d¹⁰系の物質の伝導帯は比較的局在化したs, p軌道の混成軌道からなるためにバンド編曲が小さく、有効質量も小さくなる。これは電子の移動度の増大をもたらすため、d¹⁰系の光触媒は高い電子移動度に基づく高い活性が期待されている^[1]。

2点目に関して本研究で用いた酸化物のバンド構造^[2-4]を図2_1, 2に示す。Ga₂O₃はOの2p軌道からなる価電子帯と、Gaの4s, 4p軌道からなる伝導帯をもつ。価電子帯の準位は他の酸化物とほとんど変わらないが、伝導体の準位が-1.55 eVであるために、4.8 eVもの大きなバンドギャップを持つ。光触媒の選択において、対象となる反応の準位がバンドギャップ内に存在することが重要とされている。ワイドバンドギャップを持つGa₂O₃はメタン変換や水分解などの反応準位やメチルラジカルや水酸基ラジカルといったラジカル種の生成準位を禁制帯内に含んでおり、本研究に適しているといえる。

また、Ga₂O₃は α , β , γ , δ , ϵ という5つの結晶構造をとることができる。今回用いた β 構造は最安定構造であり、その結晶構造はペロブスカイト型である。ペロブ

スカイト型酸化物は非常に化学的安定性が高いことが知られており、実際に β - Ga_2O_3 は高温環境での酸素や一酸化炭素, CH種の検出用センサーに用いられている物質の1つである^[5]。こうした化学的安定性は、光触媒反応においても有用である。例えば、反応物としてメタンのみを用いた場合、 TiO_2 や CeO_2 では光触媒自体が還元してしまって水素が生成しなかったのに対し、 Ga_2O_3 では光触媒が還元することなく、 H_2 と C_2H_6 が1:1で生成したと報告されている^[6]。著者らはこの理由としてGaが遷移金属でないことを挙げており、これもまた Ga_2O_3 をメタン改質反応に用いる利点である。

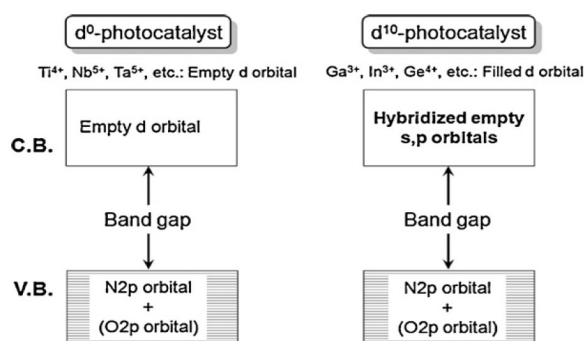


図 2_1 d^0 および d^{10} 系光触媒のバンド構造の模式図

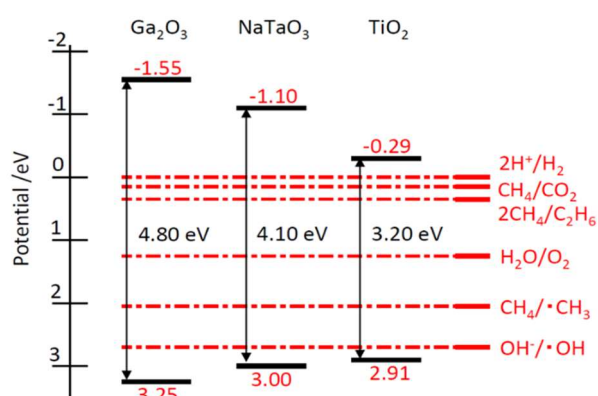


図 2_2 酸化物光触媒のバンド準位と主な反応の酸化還元準位

2.1.2 NaTaO₃

メタン改質反応の進行が報告されている試料としてNaTaO₃が挙げられる。本測定では、Flux法による合成の際に1 mol%のLaをドーピングした試料を用いた。このNaTaO₃の特徴は以下の通りである。

- (1) d⁰系の光触媒
- (2) 4.1 eVという大きなバンドギャップ
- (3) 等価な(100)面を露出した均一性の高い粒子形

Ga₂O₃と同様にペロブスカイト構造をとっており、大きなバンドギャップをもつが、d⁰系の酸化物であるという点が大きく異なる。

また、NaTaO₃の粒子は等価な(100)面を露出した立方体型をしており^[7]、粒子サイズの均一性も比較的高いため、表面科学的な反応過程の議論がしやすい点も大きな特徴である。

2.1.3 anatase TiO₂ (ST-01)

水分解光触媒として有名なTiO₂^[6]に対しても、測定をおこなった。TiO₂は、Ga₂O₃やNaTaO₃と比較するとやや狭いバンドギャップ(3.2 eV)をもつd⁰系の光触媒である。本測定では、Anatase型のナノ粒子であるST-01を用いた。

2.2 金属助触媒の担持

本研究では、各種酸化物にPtまたはPdを助触媒として担持した試料も用いた。ここでは、本研究で用いた2種類の金属担持法について述べる。また、以後助触媒を担持した試料と区別するため、無担持の試料を"bare (酸化物の化学式)"と呼称する。

2.2.1 含浸法による担持

Ga₂O₃およびNaTaO₃に対する助触媒担持には、含浸法を用いた。

ここでは、助触媒としてPtを担持したときの手順について示す。Pd担持についても後述するが、用いる前駆体溶液以外は全く同じである。

まず、酸化物試料にH₂PtCl₆溶液を加えた。ここで加えるH₂PtCl₆溶液の量を調整することで、助触媒の担持量を制御した。

次に、試料を分散させるためにイオン交換水100 mL を加えた後、マグネチックスターラーと湯浴を用いて95°C程度に加熱しながら攪拌した。攪拌と加熱は水分がなくなるまでおこない、概ね1.5時間程度の時間を要した。

水分がなくなったら乾燥機で一晩ほど乾燥させた後、試料をスパチュラで掻き出してアルミナ坩堝に入れた。これをボックス炉に入れて400°Cで2時間焼成して、Pt担持した酸化物試料を得た。

一方、Pdを担持する場合はH₂PtCl₆溶液の代わりにPdCl₂水溶液を加えた。他の手順は変えずに400°C、2時間の焼成によりPd担持した酸化物試料を得た。

以上の手順により、1wt%Pt/Ga₂O₃, 1wt%Pd/Ga₂O₃, 0.2wt%Pt/NaTaO₃を得た。以下では簡単のために、これらの試料をPt/Ga₂O₃, Pd/Ga₂O₃, Pt/NaTaO₃と書く。

2.2.2 光電着法による担持

TiO₂ (ST-01)に対するPt助触媒担持には、光電着法を用いた。

まず含浸法と同様に、TiO₂(ST-01)試料に目的の助触媒担持量に対応した量のH₂PtCl₆溶液を加えた。ここにエタノールを4 mL加えた後、イオン交換水で全体を50 mLとした。

次に、この懸濁液に対して、加熱機構付きのマグネチックスターラーで攪拌(360 rpm)しながら、1時間の光照射をおこなった。光源にはXeランプ(ウシオ電器製, UXL-500SX)を最大強度で用いた。

その後、スターラーで 120°C, 120 rpmの加熱攪拌を一晩おこない、懸濁液を蒸発乾固させることで、Pt担持TiO₂を得た。最後の処理で遠心分離ではなく蒸発乾固をおこなったのは、ST-01の粒径が非常に小さく(~5 nm)、遠心分離による懸濁液からの分離が難しいためである。

以上の手順により、1wt%Pt/ST-01を得た。以下では簡単のために、この試料をPt/TiO₂と書く。

2.3 試料特性評価

2.3.1 SEM・TEM測定

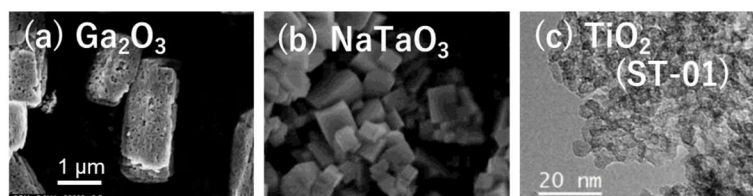


図2_3 (a) Ga₂O₃, (b) NaTaO₃光触媒の走査型電子顕微鏡（SEM）像，および (c) TiO₂(ST-01)光触媒の透過型電子顕微鏡（TEM）像。典型的な粒子径はそれぞれ、 $\sim 3\mu\text{m}$ (Ga₂O₃)， $\sim 200\text{nm}$ (NaTaO₃)、 $\sim 3\text{nm}$ (TiO₂) であった。

2.3.2 UV-vis測定

Ga₂O₃試料に対するUV-vis測定は、紫外可視近赤外分光光度計 V-670（日本分光）を用いて行った。UV-vis測定の結果を図2_4に示す。本測定には拡散反射法を用いており、リファレンスにはタブレット状に固めたBaSO₄試料を用いた。

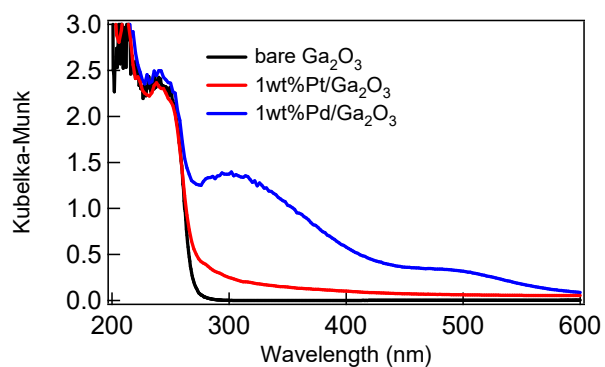


図2_4 各Ga₂O₃試料のUV-visスペクトル。

2.3.3 AFM測定

Ga₂O₃ 試料に対する AFM 測定は、Dimension XR Icon (Bruker) を用いて行った。bare Ga₂O₃ および Pt/Ga₂O₃ 粉末試料を純水に懸濁させ、ガラス基板上にスピコートして観測した。SEM でも観測された通り、表面の細かい凹凸が観測されたが、Pt 助触媒の観測には至らなかった。

NaTaO₃ 試料に対する AFM 測定は、Dimension Icon (Bruker, デモ機) を用いて行った。bare NaTaO₃ (La ドープなし) および Pt/NaTaO₃ (La ドープあり) 粉末を純水に懸濁させ、マイカ基板上にスピコートして観測した。前者は、エッジが明確な立方体型の粒子形状を有していたが、後者の試料では明確な立方体型が崩れ、ステップ構造が見られている。このような特徴は先行研究^[8]でも報告されており、La ドープに起因するものであると考えられる。先行研究^[9]に従えば、このステップのエッジ部分に助触媒 Pt が存在している可能性が高いが、本デモ測定では確認には至らなかった。

今後の展望として後述する通り、オペランド顕微計測への展開の中で、助触媒の観測に向けてより詳細な測定を実施する予定である。

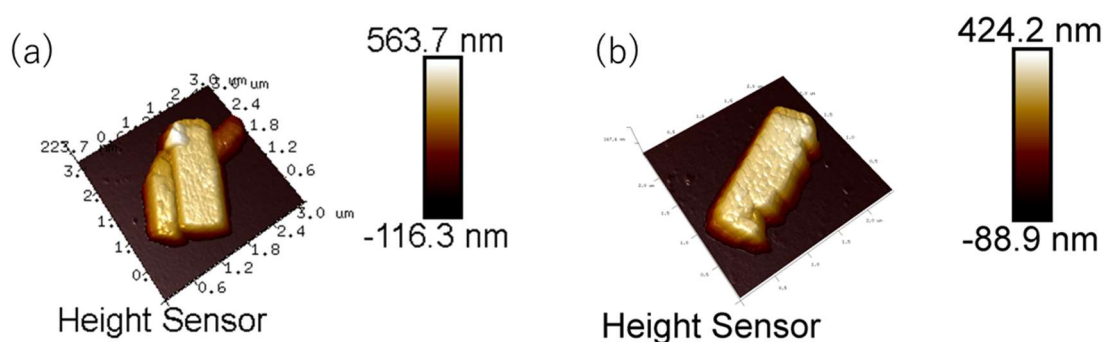
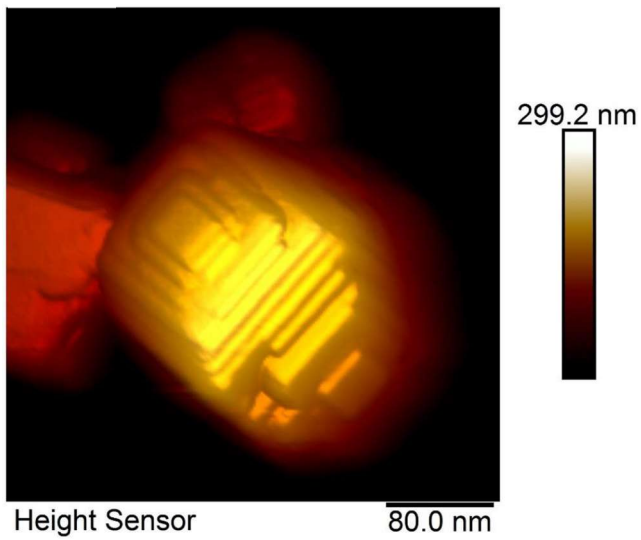


図2_5 (a) bare Ga₂O₃光触媒, (b) Pt/Ga₂O₃光触媒のAFM像。

(a)



(b)



(c)

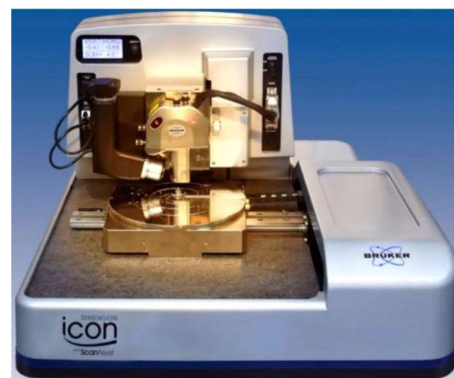


図2_6 (a) bare NaTaO_3 光触媒, (b) Pt/NaTaO_3 光触媒のAFM像。(c) AFM装置 (Dimension Icon)。

2.4 第2章の参考文献

- [1] Yong, X. & Schoonen, M. A. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist* **85**, 543-556 (2000). <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>
- [2] Maeda, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **12**, 237-268 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001>
- [3] Modak, B., Srinivasu, K. & Ghosh, S. K. Band gap engineering of NaTaO₃ using density functional theory: A charge compensated codoping strategy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 17116-17124 (2014). <https://doi.org/10.1039/c4cp01578a>
- [4] Liu, Y., Parisi, J., Sun, X. & Lei, Y. Solid-state gas sensors for high temperature applications-a review. *Journal of Materials Chemistry A* **2**, 9919-9943 (2014). <https://doi.org/10.1039/c3ta15008a>
- [5] Shimura, K. & Yoshida, H. Semiconductor Photocatalysts for Non-oxidative Coupling, Dry Reforming and Steam Reforming of Methane. *Catalysis Surveys from Asia* **18**, 24-33 (2014). <https://doi.org/10.1007/s10563-014-9165-z>
- [6] Maruyama, M., Iwase, A., Kato, H., Kudo, A. & Onishi, H. Time-Resolved Infrared Absorption Study of NaTaO₃ Photocatalysts Doped with Alkali Earth Metals. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 13918-13923 (2009). <https://doi.org/10.1021/jp903142n>
- [7] Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37-38 (1972). <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [8] Kato, H., Asakura, K. & Kudo, A. Highly Efficient Water Splitting into H₂ and O₂ over Lanthanum-Doped NaTaO₃ Photocatalysts with High Crystallinity and Surface Nanostructure. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 3082-3089 (2003). <https://doi.org/10.1021/ja027751g>
- [9] Shirai, K. *et al.* Effect of water adsorption on carrier trapping dynamics at the surface of anatase TiO₂ nanoparticles. *Nano Letters* **16**, 1323-1327 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04724>

第3章

オペランド赤外分光装置

本研究で用いた装置の概略図を図3_1に示す。本装置は、大きく分けて「反応活性測定系」と「オペランド分光測定系」からなっている。

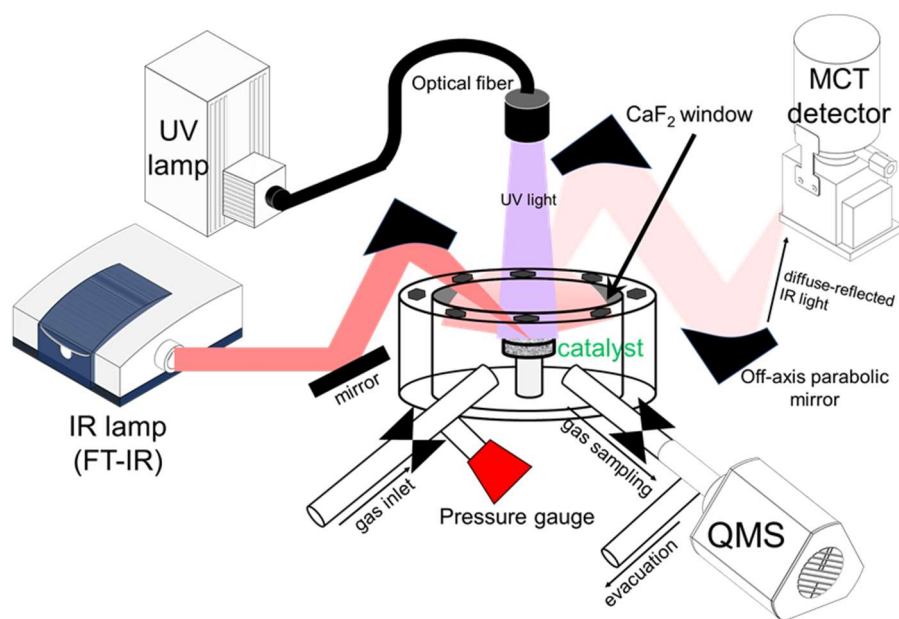


図3_1 実験装置の概略図。

反応活性測定系は、反応室・分析室・ガスラインおよび紫外光源からなる。反応室は直径114 mmのステンレス管の上下をふさいだ真空セル(~200 cm³)を用いた。このうち、上部には反应用的紫外光および分光測定用の赤外光や可視光を入射・取り出しするためのCaF₂窓を取り付けた。試料温度は熱電対(Type K)により測定した。反応室内部にサンプルホルダーを設置し、そこに各種酸化物試料を静置して測定をおこなった。

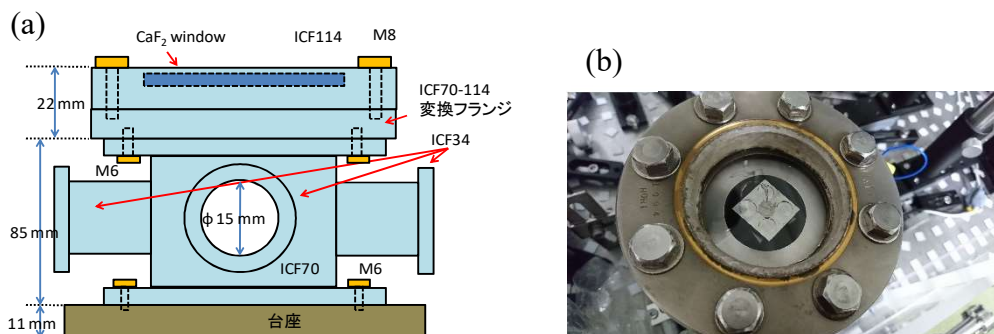


図 3_2 反応室の(a)概略図と(b) 写真

この反応室は直径34 mmのステンレス管を通じて、ガスラインおよび分析室と接続している。メタンや水蒸気などの反応ガスの導入はガスラインを通じておこなった。反応により生成したガスは、セル内ガスの一部を分析室に導入して四重極質量分析計(QMS)を用いて評価した。

紫外光源には、ウシオ電機製のOptical Modulex Deep UV ランプを用いた。光源の波長特性を図3_3に示す。紫外光強度は約90 mW/cm²であり、連続照射中の試料温度は約45°C、後述する矩形変調照射中の試料温度は約30°Cであった。

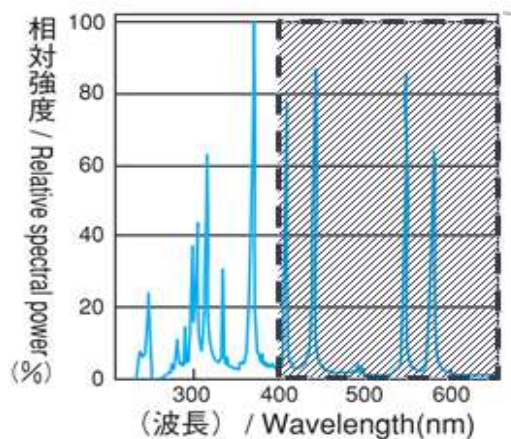


図 3_3 紫外光源の波長特性。

反応活性評価は、試料をセル内に静置し、圧力を制御したメタンおよび2 kPaの水蒸気を導入した閉鎖系でおこなった。1時間の紫外光照射中に、10分毎のセル内ガスサンプリングをおこない、Pfeiffer Vacuum製のQMSでガス生成量を測定した。本測定系の特徴としては、極細管を通して反応室内のガスをサンプリングすることで、水蒸気のような吸着性ガスと水素のような非吸着性ガスとの空間的分離をおこなっている点が挙げられる。このようなサンプリング方式を採用すれば、水素・二酸化炭素・エタン・酸素のような非吸着性ガスの量を精度よく測定することができる。また、メタノールをはじめとする吸着性ガスを定量評価するための生成ガス評価ラインも別途増設されている。

次に、オペランド分光測定系について説明する。オペランド分光測定系は、各種光源・拡散反射ユニット・各種検出器およびこれら全体を覆う窒素パージボックスからなる。ここでは、FT-IR 分光に用いた光路について述べる。

光源FT/IR-6600GP01(日本分光)から出射された赤外光は、複数枚のアルミミラーによって反射され、反応室上部の軸はずし放物面鏡まで誘導される。そこから、赤外光を酸化物試料へ集光照射し、返ってきた拡散反射光の一部をもう一つの軸はずし放物面鏡で集め、平行光として検出器前のアルミミラーへ誘導する。最後に、この平行光を集光してMCT検出器の検出部へ導入する。

赤外分光では、光路中に赤外光を吸収する気体分子(主に水蒸気と二酸化炭素)が存在すると、その吸収がスペクトルに反映されてしまい、結果の正しい解釈が難しくなる場合がある。本測定では、赤外光路全体をアクリル板で作製したパージボックスで覆い、ボックス内部にエアーテック製の窒素発生器から窒素を導入し続けることで、このような問題を回避した。図3_4は窒素導入開始後のボックス内および外の湿度を測定したものである。ボックス内部の水蒸気が十分に取り除かれるためには少なくとも5時間程度の窒素導入が必要であるため、IR分光測定の前には予め一晩以上の窒素導入をおこなった。

寿命の十分長い中間体分子や、表面に堆積する成分を観測する場合は、一定時間ごとに赤外スペクトルを測定すれば、オペランド観測が可能である。しかし、光誘起電子に関しては、これまで反応に寄与する電子を特定するには至っていなかった。オペランド測定では、常に光誘起キャリアが反応によって消費され続けるため、観測対象となる光誘起電子の絶対量が非常に少ない。これが、光誘起キャリアのオペランド測定を本質的に困難にしている要因である。

この困難を解消する一つの手段が、測定時間の短縮である。定常的に光触媒反応が進行している場合、光誘起電子をはじめとする反応中間物質の量は時間に対して一定である。一方で、最終生成物の量は時間に対して単調に増加する。通常の測定ではこのような単調増加する成分や後で述べる熱由来の成分が支配的に観測されてしまい、本来見たかったはずの光誘起電子のような微弱な信号は埋もれてしまう。これを回避するためには、測定時間をできる限り短くし、単調増加成分や熱的效果を抑えればよい。

本研究では、紫外光強度の矩形変調によってこの困難を解消し、光触媒的メタン水蒸気改質反応における光誘起電子の観測をおこなった。この特殊なオペランド赤外分光法については、第6章で詳細に述べる。

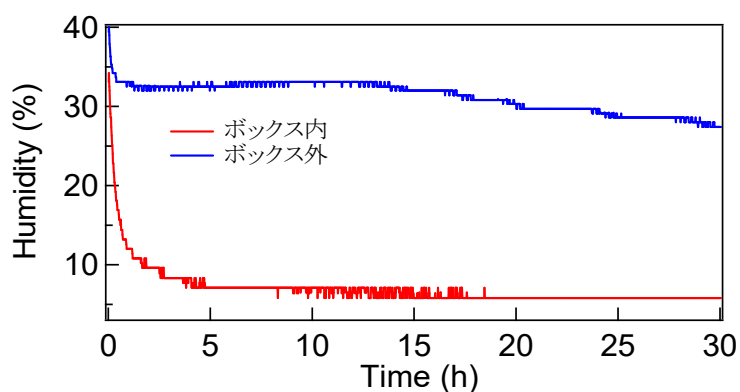


図 3_4 窒素導入開始後のパージボックス内外の湿度の経時変化。

第4章

実験原理

4.1 拡散反射分光における吸収の評価

4.1.1 Lambert–Beerの法則

吸収分光によって間接的に評価できる事象は観測される物質の種類、その状態および吸収体の量(密度)である。種類は吸収バンドが現れる波数帯からの帰属によっておこなうことができる。状態は吸収バンドの波数シフトから推定することができる。そして、量(密度)は吸収バンドの吸収強度から推定することができる。そのため、吸収スペクトルの吸収強度は量(密度)に比例することが望ましい。透過型の吸収分光によって吸収量を評価する方法にランベルト–ベールの式がある。つまり、

$$A_e \equiv -\ln(T) = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \kappa C d. \quad (4.1)$$

A_e は自然対数で記述された吸光度、 T は透過率、 κ は吸光係数、 C は吸収体の密度、 d は吸収媒体の光路長である。ランベルト–ベールの式では、吸収媒体を重ねた場合に透過率が級数的に減衰するという理屈を利用している。そのため、その対数が媒体中の吸収体量に比例する形になっている。この考え方は透過型の吸収分光に対しては当てはまる。しかし、粉体のような光散乱体を拡散反射分光で測定する際には、定量分析にランベルト–ベールの式を用いるのは不適切である。拡散反射光は光散乱体表面での反射や内部への屈折、多重散乱など複雑な過程を経て出てくる。そのため、透過型の分光のように吸収体を増加させたときに、そ

の増加量を単純な反射率の積として考えることはできない。拡散反射分光の定量的な評価方法として、Kubelka-Munk の式がある。

4.1.2 Kubelka-Munk理論^[1,2]

Kubelka-Munk式を以下に示す。

$$KM(R_{\infty}) \equiv \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}. \quad (4.2)$$

ここで R_{∞} は拡散反射率、 K は試料の吸収係数、 S は試料の散乱係数である。つまり、 $KM(R_{\infty})$ は試料の吸収係数 K に比例するため、このユニットは吸収媒体中の吸収体の濃度に比例する。

つづいて $KM(R_{\infty})$ の導出をおこなうため、Kubelka-Munk理論を解説する。まず、Fig. 3_1のような x 軸方向の厚さが d で、 y 方向と z 方向には無限に大きな散乱媒体の微小区間 dx を考える。そして、 x 軸方向の負の方向に進む光束 I と正の方向に進む光束 J について考える。つまり、 I は x 軸負の方向へ進むと減少し、 J は x 軸正の方向へ進むと減少する。物体の吸収係数を K 、散乱係数 S とすると、微小空間 dx を通過すると x 軸負の方向に進む光束 I は以下3つの経路で移り変わる。

I _① 吸収係数 K に従い、吸収されて光束の一部が消滅する。

I _② 散乱係数 S に従い、反射されて光束の一部が逆方向に向かう。

I _③ 残りの光束はそのまま透過する。

J についても同様に考えられる。これより、以下の微分方程式が成り立つ。

$$-dI = -(K + S)I dx + S J dx, \quad (4.3)$$

$$dJ = -(K + S)J dx + S I dx. \quad (4.4)$$

ここで、式を整理するために、

$$\frac{K + S}{S} \equiv a, \quad (4.5)$$

と整理すると、以下の式が得られる。

$$-\frac{1}{S} \frac{dI}{dx} = -a + \frac{J}{I}, \quad (4.6)$$

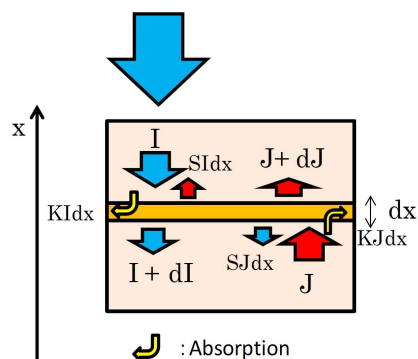


図 4_1 光束の各経路の模式図。

$$\frac{1}{SJ} \frac{dJ}{dx} = -a + \frac{I}{J}. \quad (4.7)$$

これら二式の和をとると,

$$\frac{1}{SIJ} \left(I \frac{dJ}{dx} - J \frac{dI}{dx} \right) = -2a + \frac{J}{I} + \frac{I}{J}, \quad (4.8)$$

となる。ここで, $r \equiv J/I$ とおく。 r を x で微分することで, 以下の式が得られる。

$$\frac{dr}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\frac{J}{I} \right) = \frac{1}{I^2} \left(I \frac{dJ}{dx} - J \frac{dI}{dx} \right) \quad (4.9)$$

この式を用いて, 式(4.8)を変形すると, 以下のようになる。

$$\frac{1}{Sr} \frac{dr}{dx} = -2a + r + \frac{1}{r} \quad (4.10)$$

$$\frac{1}{r^2 - 2ar + 1} dr = S dx \quad (4.11)$$

左辺を部分分数分解して,

$$\frac{1}{2\sqrt{a^2 - 1}} \left(\frac{1}{r - a - \sqrt{a^2 - 1}} - \frac{1}{r - a + \sqrt{a^2 - 1}} \right) dr = S dx \quad (4.12)$$

境界条件として $x = 0$ で $r = R_g$ (背面拡散反射率), $x = d$ で $r = R_s$ (試料の拡散反射率)を考えて, 式(4.12)を積分すると,

$$\int_{R_g}^{R_s} \frac{1}{2\sqrt{a^2 - 1}} \left(\frac{1}{r - a - \sqrt{a^2 - 1}} - \frac{1}{r - a + \sqrt{a^2 - 1}} \right) dr = \int_0^d S dx \quad (4.13)$$

$$\ln \left(\frac{R_s - a - \sqrt{a^2 - 1}}{R_s - a + \sqrt{a^2 - 1}} \right) \left(\frac{R_g - a + \sqrt{a^2 - 1}}{R_g - a - \sqrt{a^2 - 1}} \right) = 2Sd\sqrt{a^2 - 1} \quad (4.14)$$

試料が十分厚い($d \rightarrow \infty$)と考えると背面まで光が届かなくなるため, 背面拡散反射率 R_g は0になる。この条件での試料の拡散反射率 R_s を R_∞ とする。このとき, 式(4.14)の右辺は無限大に発散する。よって, この条件で収束解をもつためには, 左辺真数の分母がゼロでなければならない。すなわち,

$$(R_\infty - a + \sqrt{a^2 - 1})(0 - a - \sqrt{a^2 - 1}) = 0 \quad (4.15)$$

したがって,

$$R_\infty = a - \sqrt{a^2 - 1} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + 2\frac{K}{S}} \quad (4.16)$$

これを K/S について解くと,

$$KM(R_{\infty}) \equiv \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (4.2)$$

となり, Kubelka-Munkの式が得られる。

粉末試料の拡散反射測定において定量的な議論をおこなう場合には, この Kubelka-Munkの式が一般的に用いられる。実際に, Si粉末をリファレンス(白色試料)としてKubelka-Munkの式を用いれば, 酸化物粉末に吸着した水分子の変角振動ピークから, 水の吸着量を精度よく評価できることが報告されている(図4_2)^[3]。

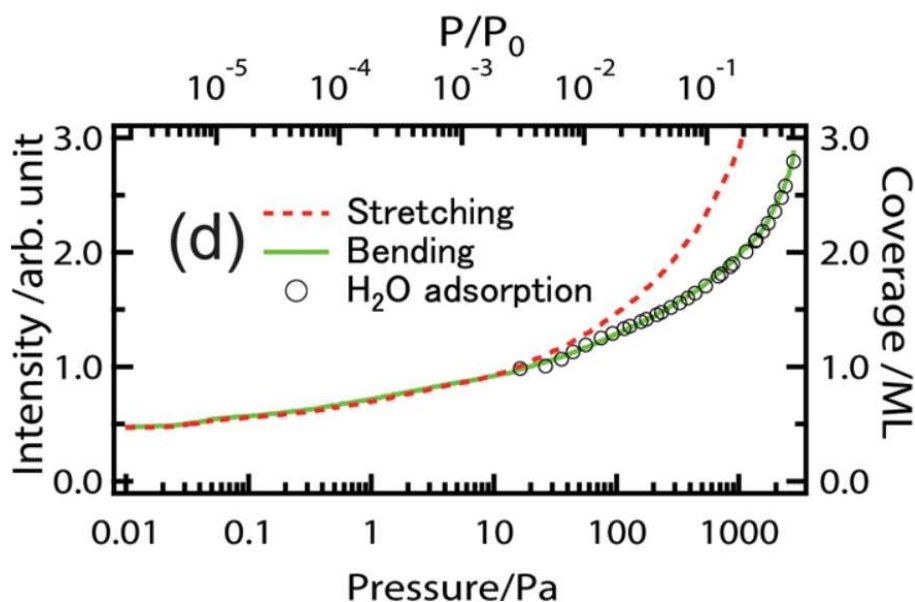


図4_2 酸化物粉体試料への吸着水量と各振動ピーク面積^[4]。変角振動のピーク面積と吸着量の挙動が一致している。

4.1.3 スペクトルの定量的理解

本研究では、ある条件(1)での粉末(拡散反射光強度: I_{s1})の吸収スペクトルを測定する際、リファレンスとして別の条件(2)での同じ粉末(I_{s2})を用いている。これは、特に微弱な吸収を議論する拡散反射測定の場合、白色試料(I_0)を正確に測定することが難しいためである。本章で述べた通り、粉末に対する拡散反射分光において定量的な議論をおこなう場合、吸光度ではなく Kubelka-Munk の式を用いることが望ましい。しかし、このようなリファレンス設定の場合は Kubelka-Munk の式が不適切となりえる。この点について解説する。

実効的な拡散反射率を $R_{eff} \equiv I_{s1}/I_{s2}$ と定義すると、ランベルト-ベールの式に基づき吸光度で評価した場合は、次のようになる。

$$\begin{aligned} A_{eff} &\equiv -\ln R_{eff} = -\ln(I_{s1}/I_{s2}) = \{-\ln(I_{s1}/I_0)\} - \{-\ln(I_{s2}/I_0)\} \\ &= A_1 - A_2 \end{aligned} \quad (4.17)$$

すなわち、条件(1)と条件(2)での実効的な吸光度差(Absorbance Change)が得られる。ただし前述のとおり、拡散反射測定におけるこの値は吸収体の量(密度)を正確には反映しない(図4_3a)。

一方で、Kubelka-Munk の式による評価をおこなった場合は、次のようになる。

$$\begin{aligned} KM_{eff} &\equiv \frac{(1 - R_{eff})^2}{2R_{eff}} = \frac{[1 - (I_{s1}/I_{s2})]^2}{2(I_{s1}/I_{s2})} \\ &\neq \frac{[1 - (I_{s1}/I_0)]^2}{2(I_{s1}/I_0)} - \frac{[1 - (I_{s2}/I_0)]^2}{2(I_{s2}/I_0)} = KM_1 - KM_2 \end{aligned} \quad (4.18)$$

すなわち、実効的な Kubelka-Munk 値では、条件(1)と条件(2)による Kubelka-Munk 値の差を正確に記述することができない。特に注意すべき点として $R_{eff} \approx 1$ 、すなわち $KM_1 \approx KM_2$ の領域では、実効的な Kubelka-Munk 値と厳密な Kubelka-Munk 値との乖離がより明確になる(図4_3b)。さらなる問題点として、前節で定義した Kubelka-Munk 値は負になり得ない。条件(2)において条件(1)以上の吸収が存在する($R_{eff} > 1$)場合、厳密な Kubelka-Munk 値の差は負となるが、実効的な Kubelka-Munk は正の値となる。負の実効的吸光係数を考慮することで、このような場合も記述することは可能であるが、やはり $R_{eff} \approx 1$ 領域ではスペクトルの形状や強度が正しく表されない(図4_3b)。

以上のように、実効的な拡散反射率を用いる場合、厳密な定量評価をすることは困難である。しかしながら、本測定においては吸収量の相対的な微小変化(増加or減少)が重要であり、厳密な定量性は必要としない。このような場合においては、吸光度変化による評価で十分である。図4_3bに示してある通り、吸光度変化 $\pm 5 \times 10^{-2}$ 以内の範囲では、吸光度変化と厳密なKubelka-Munk値の差がおよそ比例関係にあり、本研究で要求される程度の定量性は十分満たしている。

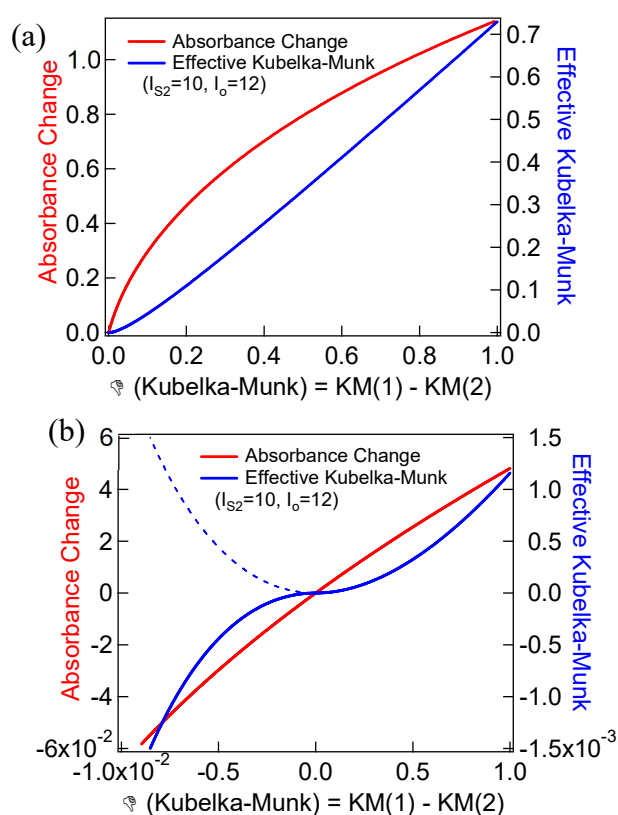


図 4_3 厳密な K-M 値の差に対する、吸光度変化と実効的 K-M 値。直線に近いほど定量性に優れる。(b)は、 $\text{KM}_1 \approx \text{KM}_2$ 部分の拡大図。破線は負の吸光度を考慮しない場合の実効的 K-M 値。

4.2 Brunauer–Emmett–Teller (BET)モデルによる多層吸着の理解

BETモデル^[5]は以下のような仮定からなっており，多層吸着を記述する最も単純なモデルとして知られている。

- ①一層目にはLangmuir型の吸着を仮定する(すべての吸着サイトは等価)。
- ②二層目以降の吸着/脱離速度定数は，すべて等しい(液相として積層)。

i 層の吸着分子が吸着しているサイト数を N_i ，分子が吸着していない空のサイト数を N_0 とする。このとき，平均吸着層数(広義被覆率) θ は以下のように書ける。

$$\theta = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i N_i}{\sum_{i=0}^{\infty} N_i} \quad (4.19)$$

一層目の吸脱着平衡を考えると，

$$k_{a1} P N_0 = k_{d1} N_1 \quad (4.20)$$

となる。ただし， P は圧力， k_{a1} ， k_{d1} はそれぞれ吸着および脱離の速度定数である。

同様に二層目以降の吸脱着平衡を考えて，以下の式を得る。

$$k_a P N_i = k_d N_{i+1} \quad i \geq 1 \quad (4.21)$$

式(4.20)と(4.21)から，

$$\begin{aligned} N_i &= \frac{k_a}{k_d} P N_{i-1} = \left(\frac{k_a}{k_d}\right)^2 P^2 N_{i-2} = \cdots \\ &= \left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{i-1} P^{i-1} N_1 \\ &= \left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{i-1} \frac{k_{a1}}{k_{d1}} P^i N_0 \end{aligned} \quad (4.22)$$

ここで $k_a/k_d \equiv x$ ， $k_{a1}/k_{d1} \equiv Cx$ とおくと，

$$N_i = C(xP)^i N_0 \quad (4.23)$$

となる。ここで、 C は多層吸着に対する単層吸着のしやすさを示す定数であり、具体的には多層と単層における吸着エネルギーの差によって記述される。

式(4.23)を式(4.19)に代入して、

$$\theta = \frac{CN_0 \sum_{i=1}^{\infty} i(xP)^i}{N_0 + CN_0 \sum_{i=1}^{\infty} (xP)^i} = \frac{CN_0 \frac{xP}{(1-xP)^2}}{N_0 + CN_0 \frac{xP}{1-xP}} = \frac{CxP}{(1-xP + CxP)(1-xP)} \quad (4.24)$$

ここで x の物理的意味を考えるため、飽和蒸気圧 P^* を導入する。 $P = P^*$ のとき、分子は無限に吸着するので、平均吸着層数 θ は ∞ とならなければならない。このためには $1 - xP^* = 0$ すなわち $x = 1/P^*$ となる必要がある。

以上より、相対圧(水の場合は相対湿度)を $H \equiv P/P^*$ とおくと、以下のBET式が得られる。

$$\theta = \frac{CH}{(1-H + CH)(1-H)} \quad (4.25)$$

図4_4にBETモデルにしたがう典型的な吸着等温線を示す。

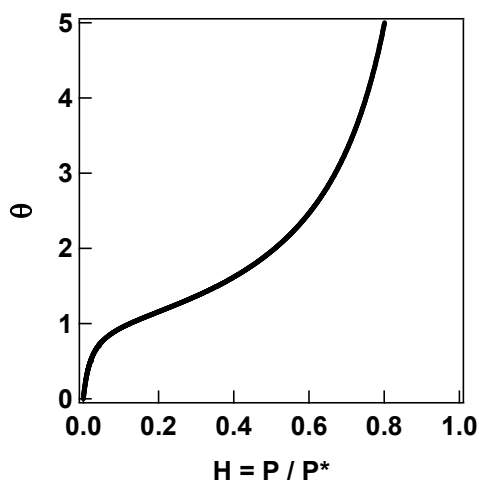


図 4_4 BET モデルにしたがう典型的な吸着等温線。(C=50)

4.3 第4章の参考文献

- [1] Mamiya, M. Techniques of Absorption Spectroscopy of Solids. *Journal of the Spectroscopical Society of Japan* **25**, 99-117 (1976).
[https://doi.org:10.5111/bunkou.25.99](https://doi.org/10.5111/bunkou.25.99)
- [2] Ozaki, Y. 近赤外分光法. (講談社, 2015).
- [3] Shirai, K. *et al.* Effect of water adsorption on carrier trapping dynamics at the surface of anatase TiO₂ nanoparticles. *Nano Letters* **16**, 1323-1327 (2016).
[https://doi.org:10.1021/acs.nanolett.5b04724](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04724)
- [4] Navarro, R. M., Peña, M. A. & Fierro, J. L. G. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chemical Reviews* **107**, 3952-3991 (2007). [https://doi.org:10.1021/cr0501994](https://doi.org/10.1021/cr0501994)
- [5] Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309-319 (1938).
[https://doi.org:10.1021/ja01269a023](https://doi.org/10.1021/ja01269a023)

第5章

光触媒メタン転換における

界面水の役割

5.1 序

天然ガスの主成分であり地球上に遍く存在する天然炭素資源であるメタンは、炭化水素の中で最も強固なC-H結合（解離エネルギー: 439 kJ/mol）と最も高い活性化障壁を有している^[1]。そのため、温和な反応条件でこの非反応性のメタンを変換することは、世界的に重要な課題の1つとなっている^[1]。すでに述べた通り、メタンの工業的利用法としては、高温高压条件（700–1100°C, 20–40気圧）での水蒸気改質反応（Steam Reforming of Methane (SRM), $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ）によるメタン変換が挙げられる^[1–3]。この反応によって得られる合成ガスは、様々な化学製品の製造原料となっている。持続可能なメタン活用に向けたon-site/on-demandでのメタン転換技術を実現するためには、常温常圧での効率的なメタン活性化技術の開発が不可欠である^[1,4,5]。

光触媒は光によって酸化還元反応を促進する有望な技術であり、熱力学的制約を超えて、水分解^[6–8]、CO₂還元^[9]、水を用いた有機合成^[10]などの吸エルゴン反応を温和な条件で誘起することが可能である^[11]。近年では、強固なC-H結合を有するメタンの転換にも、光触媒技術を応用できることが報告されている^[12,13]。原理的には、励起光の照射により生成した正孔と電子によって、酸化反応と還元反応がそれぞれ光触媒の表面で引き起こされる。しかし、これまでの精力的な研究

にも関わらず、光触媒メタン活性化の微視的なメカニズムは、まだ明らかになっていない。

微視的な反応メカニズムを正確に理解することができなかったため、光触媒メタン転換の最適な反応系をデザインすることは困難であった。メタンは、これ以上還元されない完全な還元分子であるため、その活性化は光生成正孔による酸化反応によってのみ誘起される。電子スピン共鳴法^[14-18]や蛍光分光法^[18-21]といった様々な観測手法により、光触媒の表面には格子酸素 (O_{lat}) サイトに捕捉された正孔や、吸着水種由来の表面ヒドロキシルラジカルやアドアトム酸素ラジカルとして捕捉された正孔など、様々な形で光生成正孔が存在できることが示されている^[22-28]。しかし、観測条件と、実際の触媒動作条件との間に大きな隔たりがあるため、非熱メタン転換における正孔由来の活性種の同定は、従来の*ex-situ*測定技術では困難であった。一般的な正孔種の観測は液体窒素温度のような低温環境下^[16-18]、もしくはスピントラップ剤^[14,15]やラジカルマーカ分子^[18-21]などの添加分子が存在する状態で行われる。このような環境の違いは必然的にメタン固有の反応系を乱してしまう。メタンの非熱的C-H活性化のメカニズムを解明し、効率的な反応システムのエンジニアリング戦略を分子レベルで開発するためには、非侵襲的な*in-situ/operando*検出技術による活性種や反応中間体の同定が極めて重要である。

本研究では、メタンの非熱的光触媒転換に関する微視的な知見を得るために、質量分析法による活性評価とオペランド赤外吸収分光法および第一原理分子動力学 (*ab initio* molecular dynamics; AIMD) シミュレーションを行った。代表的な d^{10} 光触媒としてPt/Ga₂O₃を、代表的な d^0 光触媒としてPt/NaTaO₃, Pt/TiO₂を採用した^[8]。これらの光触媒に対して、メタンガスや水蒸気の圧力を制御しながら系統的に反応実験を行った結果、メタン活性化において界面水が重要な役割を果たすことが明らかになった。界面水は光触媒表面に捕捉された光生成正孔によって優先的に酸化され、その活性化された水分子種はメタンのC-H結合の開裂を効率的に触媒する。さらに、光触媒表面の水素結合ネットワークが中間体の過剰な安定化を防ぎ、常温常圧でのメタンの光触媒反応性を高めることに寄与している。

5.2 実験試料および実験方法

実験試料

本研究では、粒子状の代表的な d^{10} 光触媒として Ga_2O_3 を、代表的な d^0 光触媒として $NaTaO_3$ と TiO_2 を採用した。これらの酸化物光触媒の伝導帯はそれぞれ、 sp 軌道と d 軌道で主に構成されている。各試料の特性については、第2章で詳しく述べている。これらの光触媒試料は、光腐食などによる触媒の失活がなく、安定した活性と高い堅牢性を有することが知られている^[17,29,30]。また、 TiO_2 は光触媒作用の発見^[6]以来、半世紀以上にわたって研究されており、光触媒のモデル物質としてよく知られている^[23,31]。以下の実験においては、これらの酸化物に白金助触媒を担持した試料を使用した。

反応活性評価

ステンレス（SUS304）製のバッチ式反応器（ベース圧力 1×10^{-3} Pa以下）を用いて、以下のように各光触媒の活性を評価した。活性評価の方法については、3.2節で詳しく述べている。水蒸気（ $H_2^{16}O$ -超純水-, $H_2^{18}O$ -98 at.% ^{18}O -, $D_2^{16}O$ -99.9 at.% D-）とメタン（ CH_4 -純度> 99.99%-）を満たしたチャンバー内で、 CaF_2 の窓板を介して触媒試料に励起光を照射した。水蒸気については後に示す通り、目的に応じて同位体を使い分けて実験を行った。各水蒸気は、事前に超高真空ガスイオンで凍結脱気処理を行ったうえでチャンバー内に導入した。水蒸気分圧は0 kPaまたは2 kPaに固定し、メタン分圧は5 kPa (~ 0.05 atm) から120 kPa (~ 1.2 atm) の範囲で変化させた。励起光源にはDeep UVランプ（UXM-500SX, ウシオ電機）を使用し、光ファイバーを用いて触媒試料に励起光を導いた。照射された光の強度は、波長250 nmで ~ 90 mW cm^{-2} であった。試料の温度は、クロメルアルメル熱電対（type-K）を用いて測定した。生成ガスは四重極質量分析計（QMS, PrismaPlus QMG220, Pfeiffer Vacuum）を用いて定量した。いずれの光触媒においても、生成ガスの収量は励起光照射時間に対して直線的に増加しており、光触媒反応が定常的に進行していることが示唆された。各生成ガス種の生成速度は、この直線の傾きで評価した。本実験で確認されたメタン転換量は最大で0.1 kPa程

度であり、メタン分圧は反応中およそ一定であるとみなせる。水蒸気分圧2 kPaの条件において反応により消費された吸着水量は4%未満であった(5.7.1節参照)。

オペランド赤外分光

オペランド赤外分光測定は、拡散反射法によって以下のように行った。赤外分光測定の方法については、3.3節で詳しく述べている。FT-IR装置(FT/IR-6600GP01, 日本分光)から出射された赤外光を、上で述べた反応チャンバー内に静置された粒子状試料に対して、放物面鏡を用いて集光照射した。ここから生じた拡散反射光を、放物面鏡を用いて平行光にした上で、別の放物面鏡を介して水銀-カドミウム-テルル(MCT)検出器に集光導入した。励起光照射による試料温度の上昇がスペクトルに与える影響を取り除くため、安定した試料温度(~318 K)に達した時点を参照スペクトルとして、波数分解能 4 cm^{-1} で吸光度変化スペクトルを得た。Kubelka-Munkスペクトルではなく、吸光度で評価した理由については、4.1.3節で詳しく述べている。

AIMD計算

本光触媒反応(Ga_2O_3 光触媒におけるメタンと水の活性化反応)に対する第一原理分子動力学(ab initio molecular dynamics; AIMD)シミュレーションを、共同研究として国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)の石川敦之氏に行っていた。

5.3 実験結果

5.3.1 光触媒メタン転換における界面水の介在効果

界面水の効果を観測するために、いくつかのメタン圧力 P_{CH_4} において、乾燥状態 ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ kPa}$) および湿潤状態 ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kPa}$) で反応活性を評価した。紫外励起光を照射した場合の反応条件で、試料温度は約20 K上昇した (295 K→318 K)。5.7.1節で詳しく述べるように、318 K の湿潤状態 ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kPa}$) では、吸着した水分子が1層分存在することに対応する(相対湿度~20%に相当)^[22]。

図5_1は、Pt/Ga₂O₃試料のメタン分圧70 kPaにおける乾燥状態および湿潤状態での生成物の生成量を比較したものである。この時間に対して線形な生成量から、メタン転換レートを算出し、比較したのが図5_2aである。

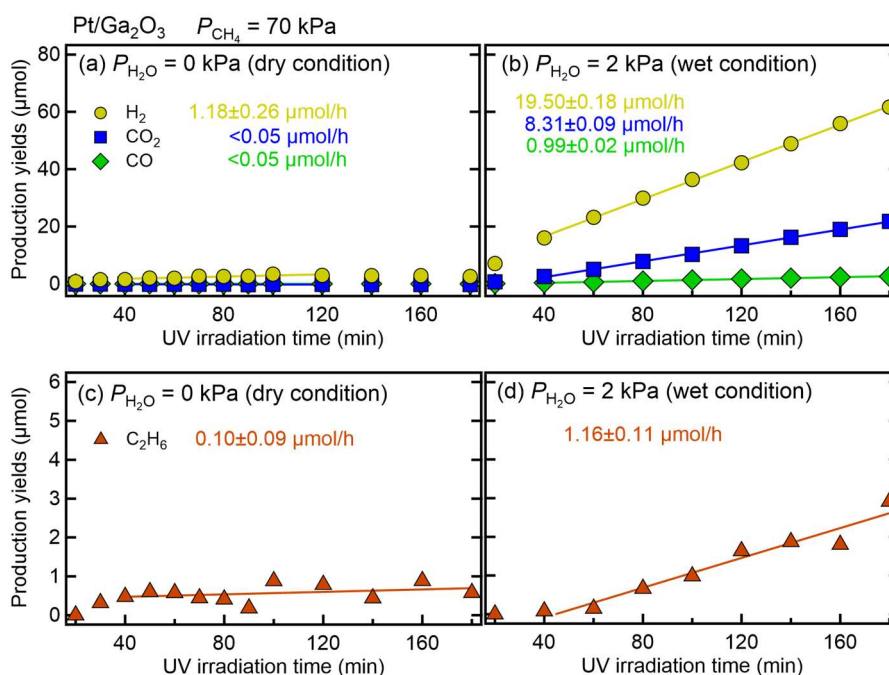


図5_1 メタン分圧70 kPa, 水分圧 (a,c) 0 kPa, (b,d) 2 kPaにおけるPt/Ga₂O₃光触媒で生成したH₂, CO₂, CO, C₂H₆の生成量の典型的な時間プロファイル。反応生成物は紫外光照射時間に対してほぼ直線的に増加しており、光触媒反応が定常的に進行していることが示唆された。

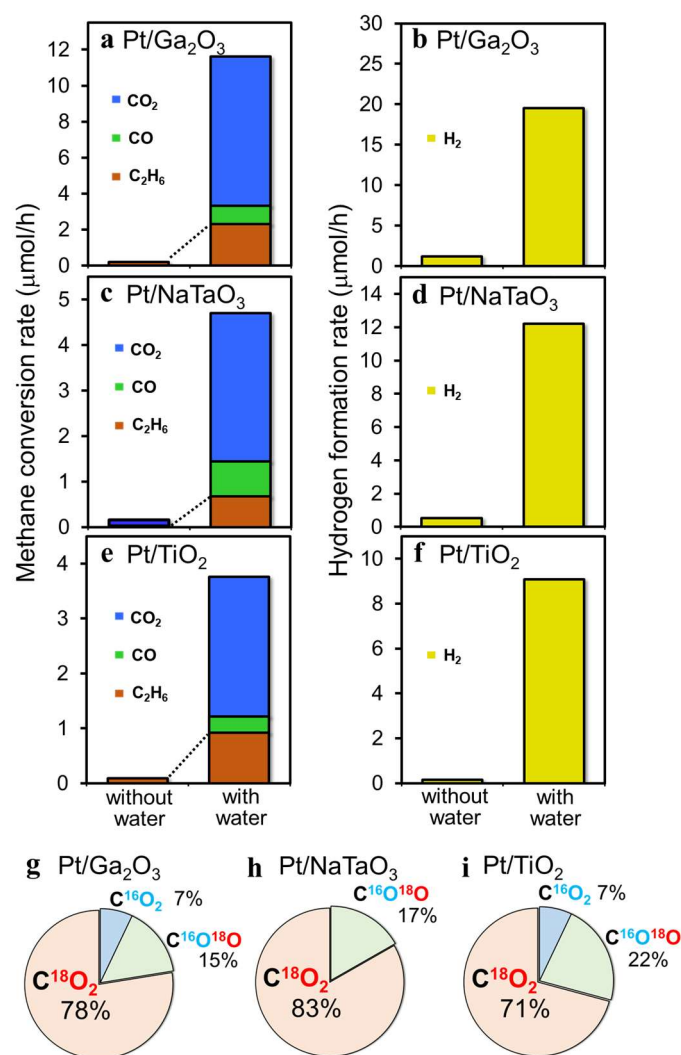


図5_2 (a,b) Pt/Ga₂O₃, (c,d) Pt/NaTaO₃, (e,f) Pt/TiO₂光触媒で観測された、メタン転換レートと水素生成レートにおける界面水の効果。メタン分圧70kPa, 水 (H₂¹⁸O) 分圧0kPa (without water), 2kPa (with water) の条件で測定した。(g-i) H₂¹⁸O分圧2kPaにおける, (g) Pt/Ga₂O₃, (h) Pt/NaTaO₃, (i) Pt/TiO₂光触媒上で生成した二酸化炭素種 (C¹⁶O₂, C¹⁶O¹⁸O, C¹⁸O₂) の比率。

乾燥条件下では、エタンと水素のみが検出され、光触媒によるメタンカップリング反応 ($2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$)^[32-34] の進行が示唆されたが、総転換レートは極めて低かった ($\sim 0.2 \mu\text{mol/h}$)。これに対し、吸着水層が存在する湿潤条件下では、メタン転換レートは劇的に上昇した (図5_2a)。また、メタン由来種として二酸化炭素と水素 ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$) だけでなく、一酸化炭素 ($\text{CH}_4 +$

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$), エタン ($2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$) の生成も確認された。メタンの総転換レートは $11.6 \pm 0.3 \text{ } \mu\text{mol/h}$ であり、水がない場合の30倍以上であった。また、水素生成レートも湿潤条件下で同様に増加した (図5_2b)。さらに、Pt/NaTaO₃光触媒 (図5_2c, d) およびPt/TiO₂光触媒 (図5_2e, f) においても、ほぼ同様な界面水による活性向上が見られた。このことから、光触媒がd⁰系であるかd¹⁰系であるかによらず、メタンと界面水の相互作用がメタンの非熱的な活性化および転換に重要な役割を果たしていることが推測される。

メタン転換における界面水の寄与を確認するため、各光触媒について同位体標識した水 (H_2^{18}O) を用いた反応実験を行った。図5_2g-iに示すように、¹⁸O種と¹⁶O種の比率から、光触媒試料の種類によらず、CO₂生成に対する界面水 (¹⁸O種) の寄与が格子酸素O_{lat} (¹⁶O種) の寄与に比べて支配的であることがわかる。これは、光触媒によるメタンの酸化による転換が、表面のO_{lat}サイトに捕捉された光誘起正孔によって引き起こされるのではなく、光誘起正孔で先立って活性化された界面水種によって引き起こされることを示している。水分解光触媒反応においては、光触媒試料がd¹⁰系 (Pt/Ga₂O₃^[35]) かd⁰系 (Pt/NaTaO₃^[36], Pt/TiO₂^[37]) かによって、O_{lat}の寄与が異なることが報告されている。メタン水蒸気改質反応においては、これら従来の知見とは対照的に、試料によらない結果が得られた。

また、メタンのカップリング反応式 ($2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$) 上では水分子自体は含まれないが、界面水の存在によりすべての光触媒でエタン生成量が劇的に増加した (図5_2a, c, e)。したがって、湿潤条件下でのエタン生成は、乾燥条件下でのメタンのカップリング^[32-34]とは異なったメカニズムで進行しているはずである。このことは、界面水種が最初の C-H 開裂過程 ($\text{CH}_4 \rightarrow \cdot\text{CH}_3$) を触媒し、その後のカップリング過程 ($2\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$) を促進することを示唆している^[13,17]。

5.3.2 界面水の介在によるC-H開裂の赤外分光観測

C-H 開裂過程における界面水の役割を直接観測するために、反応条件下で同位体標識した水 (D₂O) を用いてオペランド赤外分光を行った。転換レートや選択率に同位体効果はほとんど見られなかった (図5_3)。図5_4a-cは、Pt/Ga₂O₃,

Pt/NaTaO₃, Pt/TiO₂の紫外光照射下 ($P_{\text{CH}_4} = 30\text{kPa}$, 湿潤条件 $P_{\text{D}_2\text{O}} = 2\text{kPa}$) のO-H伸縮振動領域のIRスペクトルの時間変化を示したものである。

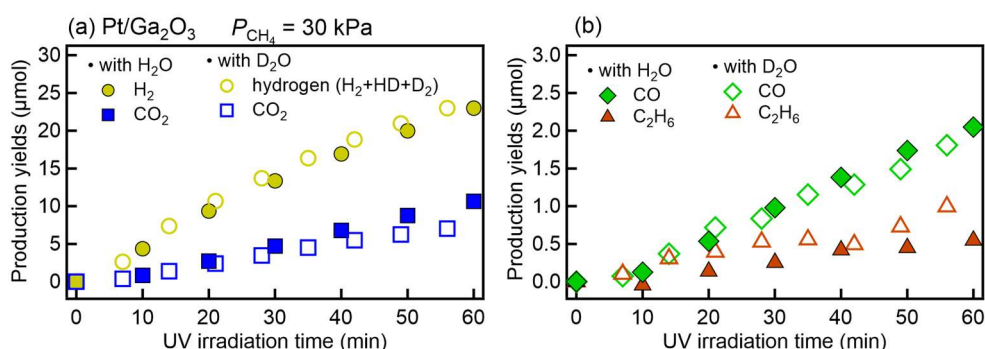


図5_3 Pt/Ga₂O₃光触媒における、メタン分圧30kPa, 水蒸気 (H₂O or D₂O) 分圧2kPaの条件で紫外光照射により生成した(a)水素 (H₂, HD, D₂), CO₂, (b) CO, C₂H₆生成量の時間プロファイル。同位体依存性が小さいことから, HとDの同位体効果は無視できるほど小さいことがわかった。

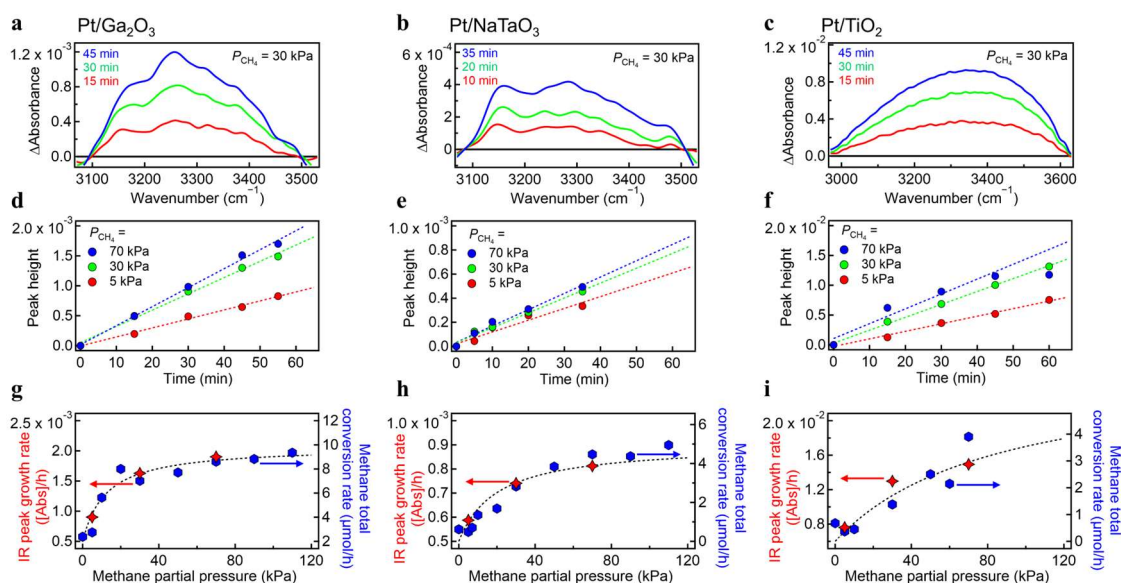
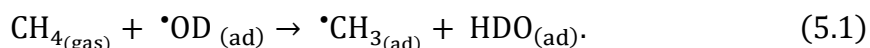
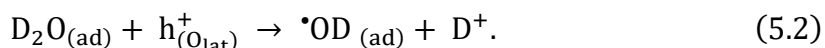


図5_4 (a) Pt/Ga₂O₃, (b) Pt/NaTaO₃, (c) Pt/TiO₂光触媒をメタン分圧30kPa, 重水分圧2kPaの条件で紫外光照射したときのO-H伸縮振動領域のIRスペクトルの時間変化。試料加熱に由来するスペクトル成分を取り除くために, 温度上昇が落ち着いた時点からオペランドIR測定を開始した。メタン分圧5, 30, 70 kPaにおける (d) Pt/Ga₂O₃, (e) Pt/NaTaO₃, (f) Pt/TiO₂光触媒の3250 cm⁻¹におけるピーク強度の時間変化。(g) Pt/Ga₂O₃, (h) Pt/NaTaO₃, (i) Pt/TiO₂光触媒における3250 cm⁻¹ピークの成長速度 (左軸) および メタン総転換レート (右軸)。

紫外光照射により水素結合したHDO分子に由来するO-H伸縮ピーク（3000–3600cm⁻¹）が出現した。なおPt/TiO₂光触媒では、粒子径がかなり小さく（2.3.1節参照）表面積が大きいため、O-Hピークの成長が他の試料よりも明確に観察された。生成物の時間変化（図5_1）とよく一致して、O-Hピークの強度は照射時間に対して直線的に増加した（図5_4d-f）。このようなHDOの量の増加は、以下のように光触媒表面でODラジカル（[•]OD）によってメタンから水素が引き抜かれたことを明確に示している。



[•]OD_(ad)は以下のように、O_{lat}サイトに捕捉された正孔によって吸着D₂O分子が酸化されることで、先だって生成される^[23,24]。



式（5.1）のCH₃ラジカルがメタン光触媒の最初の表面中間体であるとすれば、HDOのピーク成長速度はメタン転換レートを反映しているはずである。この関係を確認するために、さまざまなメタン分圧条件下でオペランド赤外分光実験を行った（図5_4d-f）。図5_4g-iに示すように、HDOのピーク成長速度はメタン分圧が30 kPa以下の領域では急激に増加し、それ以上の分圧領域では飽和する傾向があることがわかった。メタンの総転換レートもIRスペクトルの挙動とよく一致しており、光触媒試料によらず、メタン分圧が30 kPa（~0.3 atm）以下で急激に増加し、100 kPa（~1 atm）でほぼ飽和した。このIRスペクトルとメタン転換レートの相関は、光活性化した界面水種による水素引き抜き過程が、湿潤条件下でのメタン光触媒作用の最初の重要なステップであることを示している。これは、気相にOHラジカルが放出された後、遊離したOHラジカルによってメタンが活性化される（CH_{4(gas)} + [•]OH_(gas) → [•]CH_{3(gas)} + H₂O_(gas)）メタンの熱的酸化反応^[38]とは対照的である。

湿潤条件下でのエタン生成レートの顕著な上昇（図5_2）は、最初のC-H開裂プロセス（CH₄ → [•]CH₃）の知見に基づいて合理的に説明することができる。乾燥条件下では、表面O_{lat}から直接正孔が移動することによってのみ水素が引き抜かれ、C-H開裂が引き起こされる。界面水が存在すると、光活性化された界面水種による水素引き抜きによって、別のC-H開裂が起こる（CH_{4(gas)} + [•]OH_(ad) → [•]CH_{3(ad)} + H₂O_(ad)）。この水の介在により、CH₃ラジカルの生成はより効率的になり、カップリング反応（2[•]CH₃ → C₂H₆）が湿潤条件下で加速される。

注目すべき点として、メタン転換レートおよび全水素生成速度に対する速度論的同位体効果が無視できるものであったことが挙げられる (図5_3)。この結果は、水の活性化 (式(5.2))がメタン光触媒反応の反応速度に影響しないことを示しており、これは水の活性化が律速段階と考えられてきた水分解とは対照的な結果である^[39]。

また、水の酸化電位($E^{\circ}_{\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} = 2.73 \text{ V vs. 標準水素電極(pH=7)}$)^[40]がメタンの酸化電位($E^{\circ}_{\cdot\text{CH}_3/\text{CH}_4} = 2.06 \text{ V vs. 標準水素電極(pH=7)}$)^[41]より高いため、熱力学的な観点では光誘起正孔は水よりもメタンの酸化により安定化すると単純には仮定される。しかし、熱力学的な傾向とは対照的に、この実験結果は酸化物表面の正孔がメタンよりも水を優先的に酸化し、その後、活性化された水由来種がメタンのC-H結合を活性化していることを示している。このことは、光触媒表面の正孔によるメタンの酸化が、熱力学的ではなく速度論的に誘起されていることを示唆している。

5.3.3 光触媒C-H活性化のab initio MDシミュレーション

光触媒のC-H活性化キネティクスについて微視的な知見を得るために、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 表面に対するハイブリッド密度汎関数理論 (DFT) を用いたAIMDシミュレーションを行った。

まず、 Ga_2O_3 表面の O_{lat} サイトに正孔が存在することを計算で確認した。図5_5aは計算に用いた34個の H_2O 分子を含むユニットセルであり、1分子層の界面水層を持つ $\text{Ga}_2\text{O}_3(100)$ 表面をモデル化したものである。図5_5bは、電荷+1に帯電した Ga_2O_3 表面のMD軌道のスナップショットを示す。青い球はMulliken spin populationが0.5 e以上の原子を示しており、ブリッジサイトの表面O原子に局在していることがわかる。MD計算では、正孔はほとんどこの原子に局在することから、光励起はこのO原子の表面に局在した正孔を作ると考えられる。したがって、乾燥条件下では表面の O_{lat} サイトに捕捉された正孔と CH_4 が直接相互作用して $\cdot\text{CH}_3$ が生成されると仮定した。

次に、乾燥条件下での $\cdot\text{CH}_3$ 生成のポテンシャルエネルギー曲線 (PEC) を調べたところ、 $\cdot\text{CH}_3$ 生成は発熱的で($\Delta E = -90.6 \text{ kJ/mol}$, 図5_6a,b), 生成した $\cdot\text{CH}_3$ はその後大きな吸着エネルギー($E_{\text{ads}} = -171.9 \text{ kJ/mol}$, 図5_6c)で Ga_2O_3 表面に吸着することが明らかになった。この過剰な安定化は、 $\cdot\text{CH}_3$ がエタンを形成するカップリ

ング ($2\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$) を妨げ、さらに $\cdot\text{CH}_3$ から水素を奪って他の炭化水素種やコークスを形成する結果となる^[32-34]。

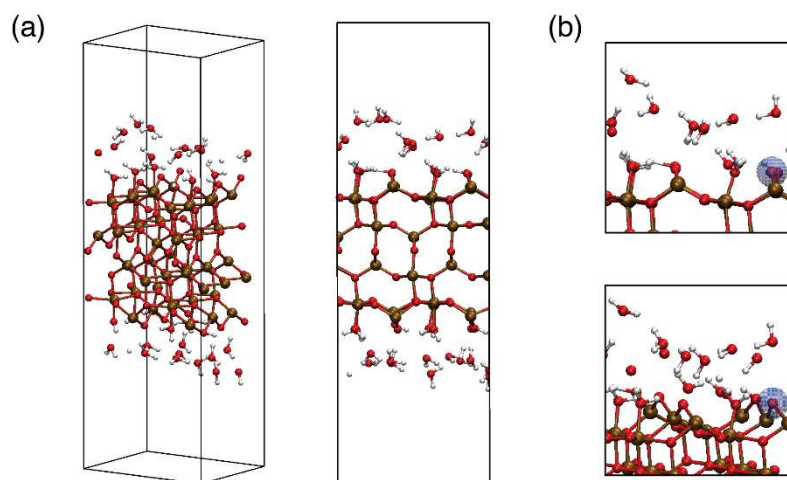


図5_5 (a) 界面水層を持つ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (100)のユニットセル。(b) 光励起された $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に対するMD軌道のスナップショット。青い球体はMulliken spin populationが0.5e以上の原子を示している。

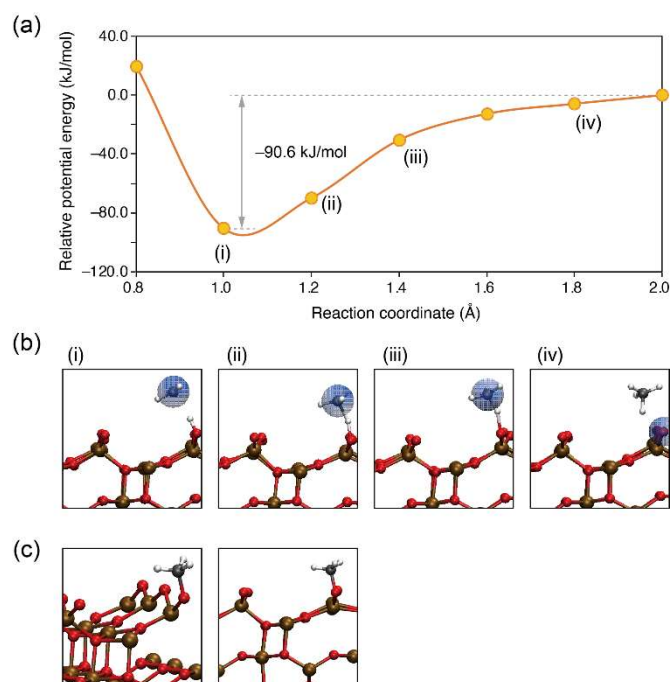


図5_6 (a) 乾燥条件下での表面 O_{lat} 原子による CH_4 活性化のポテンシャルエネルギー曲線と(b) 対応するスナップショット。青い球体はMulliken spin populationが0.5e以上の原子を示している。(c) 乾燥条件下で Ga_2O_3 表面に吸着した CH_3 の最適化状態。2つの角度から見た構造が示されている。

この過剰な安定化は、界面水による水和で大きく緩和される。湿潤条件下では Ga_2O_3 表面は吸着水で覆われ、この吸着水が O_{lat} 上の正孔中心と相互作用することにより優先的に活性化される ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{\text{lat(h+)}} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}-\text{O}_{\text{lat}}$, 図 5_7)。計算の結果, $\cdot\text{OH}$ の生成においては 21.2 kJ/mol の活性化障壁があり, 反応はわずかに発熱的 ($\Delta E = -14.9$ kJ/mol) であることから, 表面の正孔が $\cdot\text{OH}$ として存在することがわかった。したがって, 湿潤条件下では水を介したメタンの活性化経路 ($\text{CH}_4 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) が出現する。図 5_8 は CH_4 と $\cdot\text{OH}$ の反応におけるポテンシャルエネルギー曲線と MD 軌道のスナップショットである。このメタンの活性化においては 38.4 kJ/mol の活性化障壁があり, 生成した $\cdot\text{CH}_3$ は水との水和によって適度に安定化される ($\Delta E = -50.2$ kJ/mol)。反応中間体が 50 kJ/mol のオーダーで適切に安定化されることは, 常温常圧の反応条件下 (~300 K, ~1 atm) でメタン転換が進行するために非常に重要であり, これについては次のセクションで詳しく説明する。

計算の結果, メタン (湿潤条件で $\Delta E \sim -50$ kJ/mol, 図 5_8) は水 ($\Delta E \sim -15$ kJ/mol, 図 5_7) よりも活性化過程を通じて安定化することがわかった。この結果は, 酸化還元電位の差とよく一致する^[40,41]。一方, 水の活性化障壁は約 20 kJ/mol (図 5_7) で, 湿潤状態でのメタンの活性化障壁 (約 40 kJ/mol, 図 5_8) よりもはるかに低いことがわかる。このように, メタンは熱力学的には水よりも酸化されやすいが, 速度論的には逆に水の方がメタンよりも活性化されやすいと言える。この速度論的な優位性と正孔中心周りに高いポピュレーションを持つことが, メタンの活性化過程における水の優先的な酸化に寄与していると考えられる。

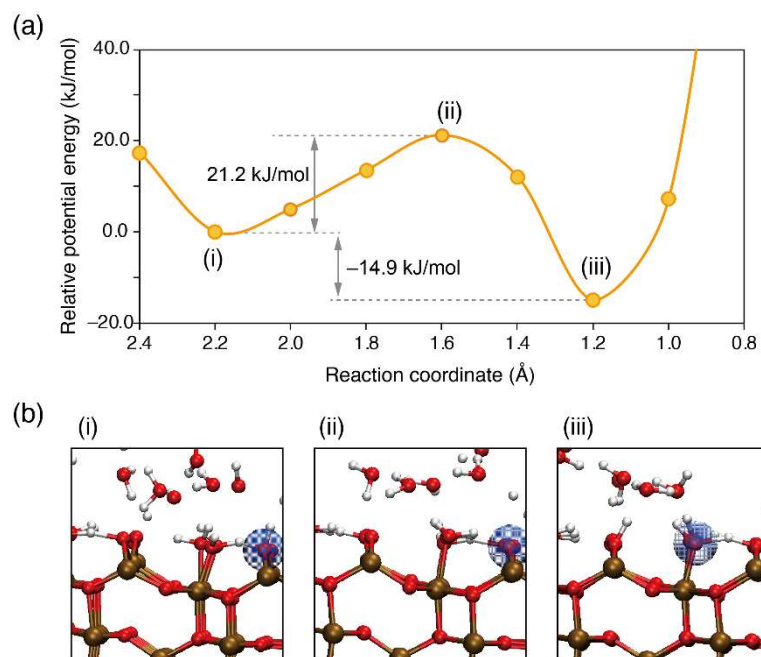


図5_7 (a) 表面 O_{lat} 原子による H_2O 活性化のポテンシャルエネルギー曲線と(b) 対応するスナップショット。青い球体はMulliken spin populationが0.5 e以上の原子を示している。

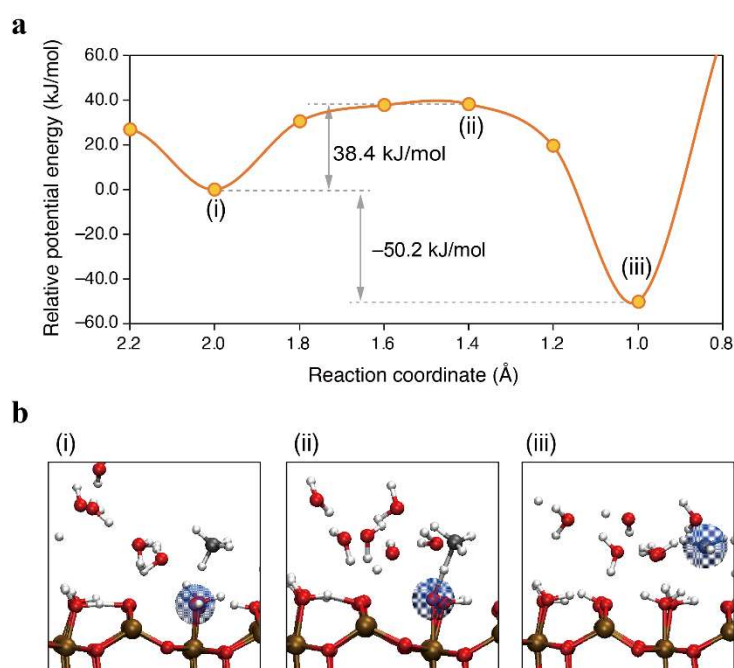


図5_8 (a) 湿潤条件下での $\cdot OH$ による CH_4 活性化のポテンシャルエネルギー曲線と(b) 対応するスナップショット。青い球体はMulliken spin populationが0.5 e以上の原子を示している。

5.4 光触媒メタン転換活性を最大化する

反応条件の速度論的導出

5.4.1 光触媒メタン転換活性のメタン分圧依存性

前節で述べた界面反応におけるミクロスコピックな特徴は、マクロスコピックな反応速度や最適な反応条件に直接影響する。図5_2に示すように、湿潤条件下でのメタン転換レートは、メタン分圧が 1 atm 以下の領域でメタン分圧の増大に伴って増加し、1 atm程度で飽和する。この章で示す通り、AIMDシミュレーション（図5_8）で明らかになったCH₃ラジカル中間体の適度な安定化は、常圧（～1気圧）下での光触媒性能の最大化に直接影響を及ぼすものである。

図5_9に、メタン変換率を各生成物の生成量に分割して示した。各生成速度はメタン分圧とともに増加し、約1気圧で最大となった。もし熱触媒水蒸気改質で考えられているように^[42,43]、最初のC-H開裂過程が律速段階であれば、生成速度はメタン分圧に対して直線的に増加するはずである。しかし、そのような直線的な依存性を示さないことから（図5_9）、最初のC-H活性化過程が光触媒によるメタン転換の律速段階ではないことがわかった。この非線形な挙動は使用した全ての光触媒試料で観察された。これらのことから、反応機構が3つの試料で共通であること、メタン分圧が非熱的なメタン転換の進行に重要なパラメータであることが示された。

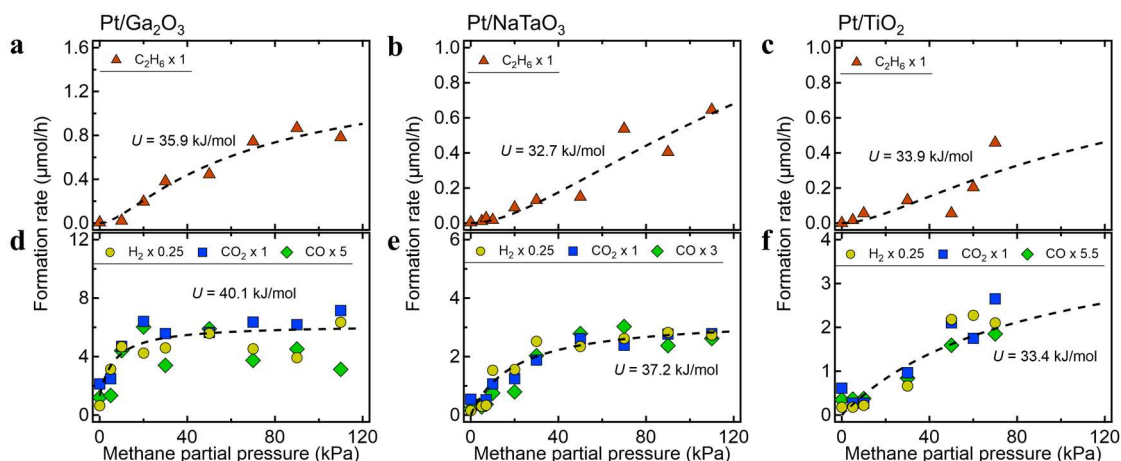


図5_9 (a,d) Pt/Ga₂O₃, (b,e) Pt/NaTaO₃, (c,f) Pt/TiO₂光触媒における紫外光照射下での H₂, CO₂, CO, C₂H₆生成速度をH₂O分圧 2 kPaにおいて、メタン分圧の関数として示したもの。破線はフィッティング結果 $[K P_{CH_4}/(1 + K P_{CH_4})]^n$, ただしC₂H₆の場合 $n = 2$, CO₂, COの場合 $n = 1$) である。

光触媒表面が1 分子層 (1 ML) 程度の水分子で覆われており界面水の光活性化が律速にならない湿潤反応条件下では、光触媒表面でのメタン変成過程は図5_10に示すように、(i) 空き活性サイトでのメタンの吸着・脱離、(ii) 表面中間種の連続的な反応、(iii) 最終表面生成物の脱離という3ステップに区分される。最初のステップでは、メタンは分子状での物理吸着 ($X_1 = CH_4$) または解離を伴う化学吸着 ($X_1 = \cdot CH_3$) を起こすことが可能である。オペランド赤外吸収測定 (図5_4) とMDシミュレーション (図5_8) から、水による光触媒メタン変換ではメタン分子はメチルラジカル ($X_1 = \cdot CH_3$) として解離吸着する可能性が高いことがわかった。この反応パスを裏付けるために、速度論的解析を行った。

メチルラジカル X_1 は図5_10に示すように、別のメチルラジカルと反応してC₂H₆を形成する (図5_10a) か、さらに酸化されて X_2 と示される第2の中間表面種 (CH₂またはCH₃OH種) を形成する (図5_10b)。中間種 X_2 は、さらに光触媒表面で複数の中間体種を経由してCO (X_6) またはCO₂ (X_8) に転換される (図5_10c)。表面で生成した生成種は最終的にガス状生成物として脱離する。

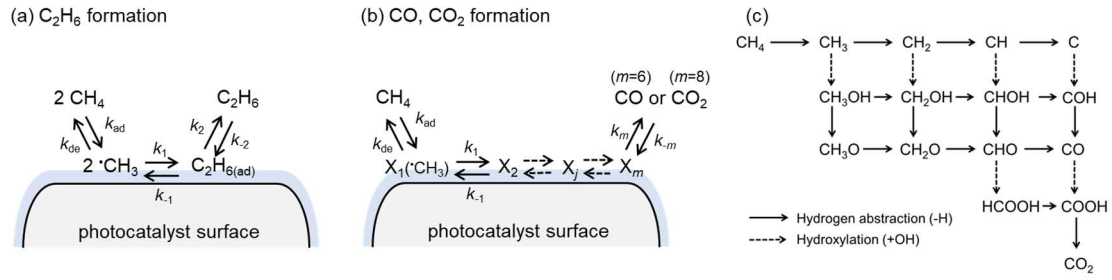


図5_10 水分子が1 ML程度吸着した光触媒表面での (a) エタン生成, (b) 一酸化炭素 ($m=6$) 生成, および二酸化炭素 ($m=8$) 生成に関する速度論モデルの模式図。最初の間mediate X_1 は $\bullet CH_3$ に対応する。(c) CH_4 から CO_2 への酸化反応と可能性のある反応中間体を示す^[44,45]。CO および CO_2 生成過程における中間体 m の数は, 必要な正孔の数に基づいて, それぞれ6および8と仮定した。

5.4.2 エタン生成プロセスの反応モデル

オペランド分光測定 (図5_4) とMDシミュレーション (図5_8) により, 光活性化した界面水種によるメタンの水素引き抜きが, 水を用いたメタンの光触媒酸化の第一段階であることが示された。

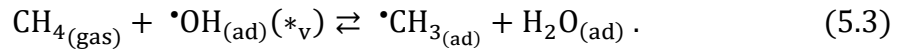
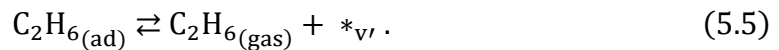
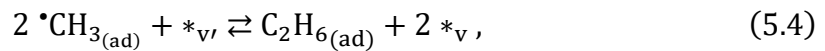


図5_10aに示すように, 2つの吸着 $\bullet CH_3$ のカップリング反応により, 吸着エタンが生成し, その後脱離が起こる。



ここで $*_v$ と $*_{v'}$ はそれぞれメチルラジカルとエタンに対応した空き表面サイトを表す。以下の速度論的解析から, エタン生成速度 ($R_{C_2H_6}$) のメタン分圧依存性は $R_{C_2H_6} \propto [K_0 P_{CH_4} / (1 + K_0 P_{CH_4})]^2$ と導出された。

初期メタン活性化過程におけるメタンの実効的な吸着速度 R_0 は以下のように記述することができる。

$$R_0 = k_{ad} P_{CH_4} N_v - k_{de} N_{CH_3} = k_{ad} P_{CH_4} N_{max} (\theta_v - K_0^{-1} P_{CH_4}^{-1} \theta_{CH_3}). \quad (5.6)$$

ここで、 k_{ad} と k_{de} はそれぞれメタンの吸着と脱離の速度定数であり、 K_0 は吸着と脱離の平衡定数($K_0 \equiv k_{ad}/k_{de}$)を表す。また、メチルラジカルを N_{CH_3} 、メチルラジカルの空きサイト($*_v$)数を N_v と表記する。それらの被覆率を $\theta_{CH_3} (\equiv N_{CH_3}/N_{max})$ 、 $\theta_v (\equiv N_v/N_{max})$ とし、 N_{max} は動作条件下で触媒上に存在するメタンの解離性吸着サイト、すなわちOHラジカルサイトの総数であるとした。このとき、表面反応 R_1 、 R_2 の速度は以下のように表すことができる。

$$R_1 = k_1 N_{CH_3}^2 N_{v'} - k_{-1} N_{C_2H_6} N_v^2 = k_1 N_{max}^2 N_{max'} (\theta_{CH_3}^2 \theta_{v'} - K_1^{-1} \theta_{C_2H_6} \theta_v^2), \quad (5.7)$$

$$R_2 = k_2 N_{C_2H_6} - k_{-2} P_{C_2H_6} N_{v'} = k_2 N_{max'} (\theta_{C_2H_6} - K_2^{-1} P_{C_2H_6} \theta_{v'}). \quad (5.8)$$

ここで、 k_1 、 k_2 は吸着した2つの $\cdot CH_3$ 種のカップリング反応(式(5.4))と吸着したエタン種の脱離(式(5.5))の速度定数であり、 k_{-1} と k_{-2} はこれらの逆反応の速度定数、 $K_1 (\equiv k_1/k_{-1})$ 、 $K_2 (\equiv k_2/k_{-2})$ はこれらの反応の平衡定数である。また、吸着エタンの数とエタンの空きサイト($*_v$)数をそれぞれ $N_{C_2H_6}$ と $N_{v'}$ とする。それらの被覆率を $\theta_{C_2H_6} (\equiv N_{C_2H_6}/N_{max'})$ 、 $\theta_{v'} (\equiv N_{v'}/N_{max'})$ とし、 $N_{max'}$ はエタンの総吸着サイト数であるとした。生成ガス量は時間とともに直線的に増加し(図5_1)、導入した CH_4 ガスの消費量(<0.1 kPa)は無視できるほど小さいので、これらの反応は定常的に進行するものと仮定した。すなわち、

$$0.5R_0 = R_1 = R_2. \quad (5.9)$$

カップリング反応(式(5.4))が律速となる場合、 $k_{ad} P_{CH_4} N_{max} \gg R_1$ 、 $k_2 N_{max'} \gg R_1$ が満たされる。これらの関係と式(5.9) ($k_{ad} P_{CH_4} N_{max} \gg R_1 = 0.5R_0$ and $k_2 N_{max'} \gg R_1 = R_2$)から、 θ_{CH_3} および $\theta_{C_2H_6}$ は以下のように θ_v および $\theta_{v'}$ で表わされる。

$$0.5R_0 / (k_{ad} P_{CH_4} N_{max}) = 0.5 (\theta_v - K_0^{-1} P_{CH_4}^{-1} \theta_{CH_3}) \ll 1, \quad (5.10)$$

$$\theta_{CH_3} \approx K_0 P_{CH_4} \theta_v. \quad (5.11)$$

$$R_2 / (k_2 N_{max'}) = \theta_{C_2H_6} - K_2^{-1} P_{C_2H_6} \theta_{v'} \ll 1, \quad (5.12)$$

$$\theta_{C_2H_6} \approx K_2^{-1} P_{C_2H_6} \theta_{v'}. \quad (5.13)$$

$\cdot CH_3$ と C_2H_6 の全吸着サイト数(空きサイトと埋まっているサイトの和)は一定であるため($N_{max} = N_v + N_{CH_3}$ 、 $N_{max'} = N_{v'} + N_{C_2H_6} \Leftrightarrow 1 = \theta_v + \theta_{CH_3}$ 、 $1 = \theta_{v'} + \theta_{C_2H_6}$)、式(5.11)(5.13)を用いて θ_v 、 θ_{CH_3} 、 $\theta_{v'}$ 、 $\theta_{C_2H_6}$ は次式により表すことができる。

$$1 = \theta_v + \theta_{CH_3} = \theta_v (1 + K_0 P_{CH_4}), \quad (5.14)$$

$$\therefore \theta_v = \frac{1}{1 + K_0 P_{CH_4}}. \quad (5.15)$$

$$\theta_{CH_3} = K_0 P_{CH_4} \theta_v = \frac{K_0 P_{CH_4}}{1 + K_0 P_{CH_4}}. \quad (5.16)$$

$$1 = \theta_{v'} + \theta_{C_2H_6} = \theta_{v'} (1 + K_2^{-1} P_{C_2H_6}), \quad (5.17)$$

$$\therefore \theta_{v'} = \frac{1}{1 + K_2^{-1} P_{C_2H_6}}. \quad (5.18)$$

$$\theta_{C_2H_6} = K_2^{-1} P_{C_2H_6} \theta_{v'} = \frac{K_2^{-1} P_{C_2H_6}}{1 + K_2^{-1} P_{C_2H_6}}. \quad (5.19)$$

式(5.16)はラングミュア吸着等温式に対応する。式(5.7), (5.9)からエタン生成速度 ($R_2 \equiv R_{C_2H_6}$) のメタン分圧依存性は以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} R_{C_2H_6} &\equiv R_2 = R_1 = k_1 N_{\max}^2 N_{\max'} (\theta_{CH_3}^2 \theta_{v'} - K_1^{-1} \theta_{C_2H_6} \theta_v^2) \\ &= k_1 N_{\max}^2 N_{\max'} \left[\left(\frac{K_0 P_{CH_4}}{1 + K_0 P_{CH_4}} \right)^2 - \frac{K_2^{-1} P_{C_2H_6}}{1 + K_2^{-1} P_{C_2H_6}} \left(\frac{K_1^{-1} + (K_0 P_{CH_4})^2}{(1 + K_0 P_{CH_4})^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.20)$$

メタンガスの導入圧力は5–100kPa程度であり、生成されるエタンガスの圧力よりもはるかに高いことが実験から明らかとなった。したがって、 $P_{C_2H_6}$ からなる第2項は P_{CH_4} からなる第1項と比較して無視できる。これは、 $\theta_{v'} \approx 1, \theta_{C_2H_6} \ll 1$ という近似式に相当し、メタン分圧依存性がラングミュア吸着等温線の二乗として導かれる。

$$R_{C_2H_6} \approx k_1 N_{\max}^2 N_{\max'} \theta_{CH_3}^2 = k_1 N_{\max}^2 N_{\max'} \left(\frac{K_0 P_{CH_4}}{1 + K_0 P_{CH_4}} \right)^2. \quad (5.21)$$

この式はエタン生成速度の飽和値が、 N_{\max}^2 に比例することを示す。 N_{\max} はメタン活性化サイトの総数であり、触媒表面に定常的に存在する光活性化水 ($\cdot OH$) の数に相当する。

次に、平衡定数 K_0 について説明する。吸着・脱離速度定数は次式で与えられる。

$$k_{ad} = \frac{sA}{\sqrt{2\pi M k_B T_g}} \exp\left(-\frac{E_{ad}}{k_B T_s}\right), \quad (5.22)$$

$$k_{de} = v_0 \exp\left(-\frac{E_{de}}{k_B T_s}\right), \quad (5.23)$$

ここで、 M はメタン分子の質量 (2.66×10^{-26} kg), k_B はボルツマン定数 (1.38×10^{-23} J/K), T_g は気体メタンの温度 (~ 296 K), T_s は光触媒表面の温度 (~ 318 K), v_0 は前指数因子^[46] (1.0×10^{-15} cm²), A は吸着したメタンの占有面積 (1.0×10^{-15} cm²), E_{ad} はメタンの解離吸着の活性化エネルギー, E_{de} はメタンの脱離の活性化エネルギー, s はメタンの吸着係数である。また、平衡定数 K_0 は以下のように書ける。

$$K_0 = \frac{sA}{v_0 \sqrt{2\pi M k_B T_g}} \exp\left(\frac{E_{de} - E_{ad}}{k_B T_s}\right) \equiv \frac{sA}{v_0 \sqrt{2\pi M k_B T_g}} \exp\left(\frac{U}{k_B T_s}\right), \quad (5.24)$$

ここで、 U は吸着したメチルラジカルの安定化エネルギーである(図5_11)。

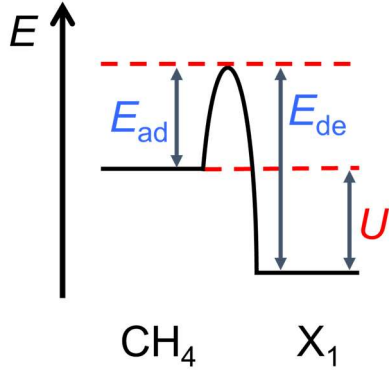


図 5_11 メタンの X_1 (メチルラジカル) への活性化の模式的なエネルギー図。

θ_{CH_3} と $R_{C_2H_6}$ のメタン分圧依存性は、図5_12に示すように U によって決定されることがわかった。 U の値が増加すると、平衡定数 K_0 が増加する。 K_0 の増加に伴い、低 P_{CH_4} で θ_{CH_3} 及び $R_{C_2H_6}$ が急激に増加する。平衡定数の逆数 K_0^{-1} は θ_{CH_3} が急激に増加する臨界圧力を示している。メタン分圧が K_0^{-1} に達すると、 θ_{CH_3} は0.5となる。注目すべきは $R_{C_2H_6}$ のメタン分圧依存性はS字型の曲線を示し、曲線が変曲点を示す圧力は K_0^{-1} で $R_{C_2H_6}$ が $0.25 k_1 N_{max}^2 N_{max}$ となる。

また、 CH_3 ラジカル中間体が気相に放出され、その後の自己カップリング反応によりエタンを得る反応が気相で進行する場合、エタンの生成速度は θ_{CH_3} の1次として与えられる($R_{C_2H_6} \propto \theta_{CH_3} = K_0 P_{CH_4} / (1 + K_0 P_{CH_4})$, 詳細は次々節参照)。図5_13aに示すように、エタン生成速度はメタン分圧とともにS字型に増加する。すなわち、メタン圧力が低い条件ではほとんど増加しないが、20–80kPaの範囲で増加し、 ~ 100 kPa (1気圧)で飽和することが明らかになった。このようなS字型の挙動は、 θ_{CH_3} の1次では説明できず、むしろ θ_{CH_3} の2次によく適合した。すなわち、気相ではなく光触媒表面でエタンが生成していることが示された。

図5_13b-dに示すように、3つの光触媒におけるエタン生成速度のメタン分圧依存性は、いずれも表5_1に示すフィッティングパラメータ K_0 を用いて式(5.21)でフィッティングされた。式(5.23)に基づき、安定化エネルギー U は以下のように表される。

$$U = k_B T_s \ln \left(\frac{K_0 v_0 \sqrt{2\pi M k_B T_g}}{sA} \right). \quad (5.25)$$

U の値 (~ 40 kJ/mol) は分子状に物理吸着したメタンの値 (12 kJ/mol) よりも著しく高かった。これは湿潤状態での紫外線照射により、メタンが光触媒表面に解離化学吸着することを示した結果と一致する。

吸着係数(s)は 0.1 であると仮定した。 s の値が 1 桁変化すると U の値は ~ 6 kJ/mol 変化する。確率値である s は 1 を超えないので U の下限値は表 5_1 に示す値よりも 6 kJ/mol 低い値となる。 U の下限値 (26 \sim 30 kJ/mol) はメタンの物理吸着エネルギー (~ 12 kJ/mol) より十分高いので、メタンの解離性吸着が水による光触媒メタン酸化の第一段階であるとする仮定には、 s の不確かさは影響しない。

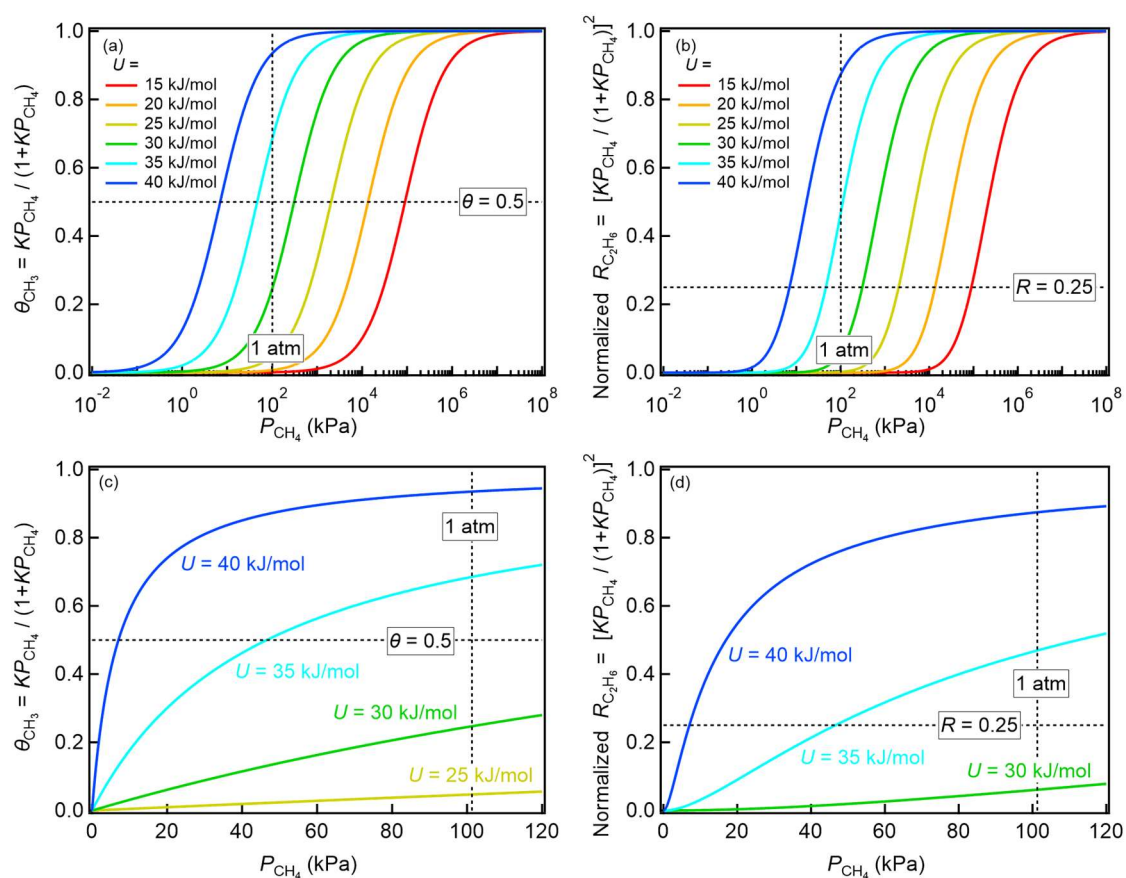


図 5_12 (a) θ_{CH_3} と (b) 規格化した $R_{\text{C}_2\text{H}_6} (= \theta_{\text{CH}_3}^2)$ のメタン分圧依存性。 $U = 15, 20, 25, 30, 35, 40$ kJ/mol はそれぞれ $K_0^{-1} = 9.0 \times 10^4, 1.4 \times 10^4, 2.1 \times 10^3, 3.1 \times 10^2, 4.7 \times 10^1, 7.1 \times 10^0$ kPa に相当する。横軸をリニアスケールで表示した(c) θ_{CH_3} と(d) 格化した $R_{\text{C}_2\text{H}_6} (= \theta_{\text{CH}_3}^2)$ のメタン分圧依存性。

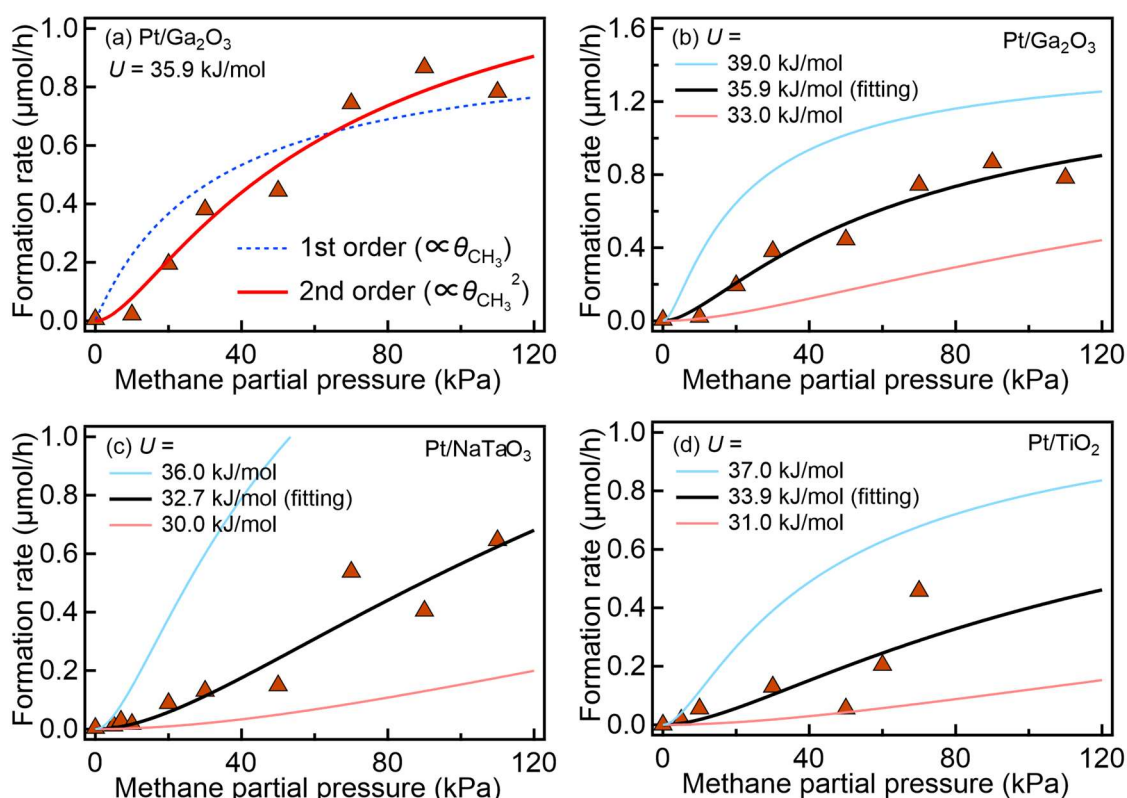


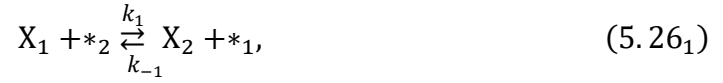
図5_13 (a) Pt/Ga₂O₃光触媒の紫外光照射下でのエタン生成率をH₂O分圧2kPaにおけるメタン分圧の関数として示したもの。赤線はLangmuir型の2次式でカーブフィッティングした結果である。比較のためにLangmuir型の1次式によるシミュレーション曲線も示している。実験的に観測されたS字型の曲線は、2次の式でより良くフィットされている。H₂O分圧が2 kPaのときの(b) Pt/Ga₂O₃, (c) Pt/NaTaO₃, (d) Pt/TiO₂光触媒の紫外光照射下でのエタン生成速度をメタン分圧の関数として示したもの。実線は、典型的な U 値と $s=0.1$ を用いた式でシミュレーションしたメタン分圧プロファイルである。

表 5_1 3種の光触媒におけるエタン生成速度のメタン分圧プロファイルから推定されたメチルラジカルの安定化エネルギー (U) と対応する平衡定数 K_0 。

	K_0 (Pa ⁻¹)	K_0^{-1} (kPa)	U (kJ/mol)
Pt/Ga ₂ O ₃	3.0×10^{-5}	33.3	35.9
Pt/NaTaO ₃	8.9×10^{-6}	112.8	32.7
Pt/TiO ₂	1.4×10^{-5}	71.1	33.9

5.4.3 一酸化炭素および二酸化炭素生成プロセスの反応モデル

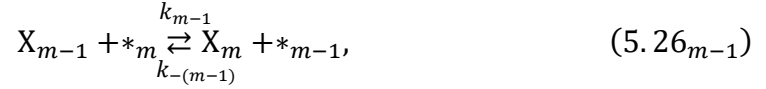
一酸化炭素および二酸化炭素の生成においては、メチルラジカルの生成に続いて、多くの反応中間体が関与していることがわかる。光触媒表面では中間体を含む複数の反応が起こり、その後の最終生成物分子の脱離は以下のようにモデル化される。



⋮



⋮



ここで、中間種(j)は X_j (メチルラジカルは $j=1$)、最終生成分子は X_m (COは $m=6$, CO_2 は $m=8$)と表記し、 $*_j$ は X_j 中間種の表面空きサイトを示している。初期メタン活性化過程でのメタンの純吸着速度(R_0)、 j 番目の中間種の純反応速度(R_j)、最終生成分子の実効的な脱離速度(R_m)は以下のように記述される。

$$R_0 = k_{\text{ad}}P_{\text{CH}_4}N_{v_1} - k_{\text{de}}N_{\text{X}_1} = k_{\text{ad}}P_{\text{CH}_4}N_{\text{max}_1}(\theta_{v_1} - K_0^{-1}P_{\text{CH}_4}^{-1}\theta_{\text{X}_1}), \quad (5.27)$$

$$R_j = k_jN_{\text{X}_j}N_{v_{j+1}} - k_{-j}N_{\text{X}_{j+1}}N_{v_j} = k_jN_{\text{max}_j}N_{\text{max}_{j+1}}(\theta_{\text{X}_j}\theta_{v_{j+1}} - K_j^{-1}\theta_{\text{X}_{j+1}}\theta_{v_j}), \quad (5.28)$$

$$R_m = k_mN_{\text{X}_m} - k_{-m}P_{\text{X}_m}N_{v_m} = k_mN_{\text{max}_m}(\theta_{\text{X}_m} - K_m^{-1}P_{\text{X}_m}\theta_{v_m}), \quad (5.29)$$

ここで、 K_j は j 番目の反応の平衡定数($K_j \equiv k_j/k_{-j}$)、 N_{X_j} と N_{v_j} は j 番目の中間種(X_j)の埋まっている表面サイトと空き表面サイトの数、 $\theta_{\text{X}_j} (\equiv N_{\text{X}_j}/N_{\text{max}_j})$ 、 $\theta_{v_j} (\equiv N_{v_j}/N_{\text{max}_j})$ はそれぞれ X_j の被覆率と空き表面サイト比率を示す。 N_{max_j} は X_j の埋まっている表面サイトと空いた表面サイトの数の合計である。

生成ガスの量は時間とともに直線的に増加していることから、これらの反応が以下のように定常的に行われていると考えられる。

$$R_0 = R_1 = R_2 = \cdots = R_m. \quad (5.30)$$

i 番目の中間種の反応が律速段階である場合、 $k_{ad}P_{CH_4}N_{\max_1} \gg R_i, k_m N_{\max_m} \gg R_i$ の関係が満たされる。 $k_{ad}P_{CH_4}N_{\max_1} \gg R_i = R_0$ および $k_m N_{\max_m} \gg R_i = R_m$ の関係から、 $\theta_{X_1}, \theta_{X_m}$ は次のように θ_{v_1} および θ_{v_m} で表される。

$$R_0/(k_{ad}P_{CH_4}N_{\max_1}) = \theta_{v_1} - K_0^{-1}P_{CH_4}^{-1}\theta_{X_1} \ll 1, \quad (5.31)$$

$$\theta_{X_1} \approx K_0 P_{CH_4} \theta_{v_1}. \quad (5.32)$$

$$R_m/(k_m N_{\max_m}) = \theta_{X_m} - K_m^{-1}P_{X_m}\theta_{v_m} \ll 1, \quad (5.33)$$

$$\theta_{X_m} \approx K_m^{-1}P_{X_m}\theta_{v_m}. \quad (5.34)$$

X_1 種と X_m 種の表面サイトの総数（空きサイトと埋められたサイト数の合計）が一定であると仮定すると、

$$1 = \theta_{v_1} + \theta_{X_1}, \quad (5.35)$$

$$\theta_{v_1} = \frac{1}{1 + K_0 P_{CH_4}}, \quad (5.36)$$

$$\theta_{X_1} = \frac{K_0 P_{CH_4}}{1 + K_0 P_{CH_4}}. \quad (5.37)$$

$$1 = \theta_{v_m} + \theta_{X_m}, \quad (5.38)$$

$$\theta_{v_m} = \frac{1}{1 + K_m^{-1}P_{X_m}}, \quad (5.39)$$

$$\theta_{X_m} = \frac{K_m^{-1}P_{X_m}}{1 + K_m^{-1}P_{X_m}}. \quad (5.40)$$

特に $\cdot CH_3 (= X_1)$ 種の反応が律速である場合、 $k_j N_{\max_j} N_{\max_{j+1}} \gg R_1$ ($2 \leq j \leq m-1$)の関係が成立する。 j 番目の種と $(j+1)$ 番目の種の間には、 $k_j N_{\max_j} N_{\max_{j+1}} \gg R_1 = R_j$ という関係式から次のように得られる。

$$R_j/(k_j N_{\max_j} N_{\max_{j+1}}) = \theta_{X_j} \theta_{v_{j+1}} - K_j^{-1} \theta_{X_{j+1}} \theta_{v_j} \ll 1, \quad (2 \leq j \leq m-1) \quad (5.41)$$

$$\theta_{X_j} \theta_{v_{j+1}} \approx K_j^{-1} \theta_{X_{j+1}} \theta_{v_j}. \quad (5.42)$$

$$\therefore \theta_{X_j} / \theta_{v_j} = (\theta_{X_{j+1}} / \theta_{v_{j+1}}) K_j^{-1}. \quad (5.43)$$

この式を漸化式的に解くことで、

$$\theta_{X_j}/\theta_{v_j} = (\theta_{X_m}/\theta_{v_m}) \prod_{f=j}^{m-1} K_f^{-1}. \quad (5.44)$$

式(5.34) ($\theta_{X_m}/\theta_{v_m} \approx K_m^{-1} P_{X_m}$)を適用することで,

$$\theta_{X_j}/\theta_{v_j} = K_m^{-1} P_{X_m} \prod_{f=j}^{m-1} K_f^{-1} = P_{X_m} \prod_{f=j}^m K_f^{-1}. \quad (5.45)$$

各中間種の表面サイトの総数が一定であると仮定して,

$$1 = \theta_{v_j} + \theta_{X_j}, \quad (5.46)$$

式(5.45), (5.46)より以下の θ_{X_j} の式が導かれる。

$$(1 - \theta_{v_j})/\theta_{v_j} = P_{X_m} \prod_{f=j}^m K_f^{-1}, \quad (5.47)$$

$$\theta_{v_j} = \frac{1}{1 + P_{X_m} \prod_{f=j}^m K_f^{-1}}, \quad (5.48)$$

$$\theta_{X_j} = \frac{P_{X_m} \prod_{f=j}^m K_f^{-1}}{1 + P_{X_m} \prod_{f=j}^m K_f^{-1}}. \quad (5.49)$$

これらの関係式と $R_m = R_1 = k_1 N_{\max_1} N_{\max_2} (\theta_{X_1} \theta_{v_2} - K_1^{-1} \theta_{X_2} \theta_{v_1})$ から, R_m のメタン分圧依存性は以下のように導かれる。

$$R_m = k_1 N_{\max_1} N_{\max_2} \left[\frac{K_0 P_{\text{CH}_4}}{1 + K_0 P_{\text{CH}_4}} - \frac{P_{X_m} \prod_{f=2}^m K_f^{-1}}{1 + P_{X_m} \prod_{f=2}^m K_f^{-1}} \left(\frac{K_1^{-1} + K_0 P_{\text{CH}_4}}{1 + K_0 P_{\text{CH}_4}} \right) \right]. \quad (5.50)$$

メタンガスの導入圧力は生成ガスの圧力よりはるかに高い($P_{\text{CH}_4} \gg P_{X_m}$)。したがって P_{X_m} からなる第2項は P_{CH_4} からなる第1項と比較して無視できると考えられる。これは, $\theta_{v_j} \approx 1$ and $\theta_{X_j} \ll 1$ ($2 \leq j \leq m-1$)という近似式に相当する。よって, R_m のメタン分圧依存性はLangmuir吸着等温線の式に似た簡単な式で与えられる。

$$R_m \approx k_1 N_{\max_1} N_{\max_2} \theta_{X_1} = k_1 N_{\max_1} N_{\max_2} \left(\frac{K_0 P_{\text{CH}_4}}{1 + K_0 P_{\text{CH}_4}} \right). \quad (5.51)$$

この式は, CO/CO₂生成速度の飽和値が, $N_{\max_1} N_{\max_2}$ に比例することを示している。 N_{\max_1} はメタンの解離性吸着サイト, すなわちOHラジカルサイトの総数であり, N_{\max_2} はCH₃ラジカルの活性サイトの総数である。 K_0 と律速段階の中間体の安定化エネルギー U との関係は式(5.24), (5.25)で表される。

図5_14b-dに示すように, 3つの光触媒におけるCOおよびCO₂生成速度は, いずれも式(5.51)により良くフィッティングできた。フィッティングパラメータ K_0 は表5_2に示すとおりであった。安定化エネルギー U は式(5.25)を用いて $s = 0.1$ で計算した。なお, H₂生成速度についても, CO₂生成 ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$)

が主反応であり、 $R_{H_2} \approx 4R_{CO_2}$ の条件を満たすため、Langmuir型式でよくフィットされることがわかる。

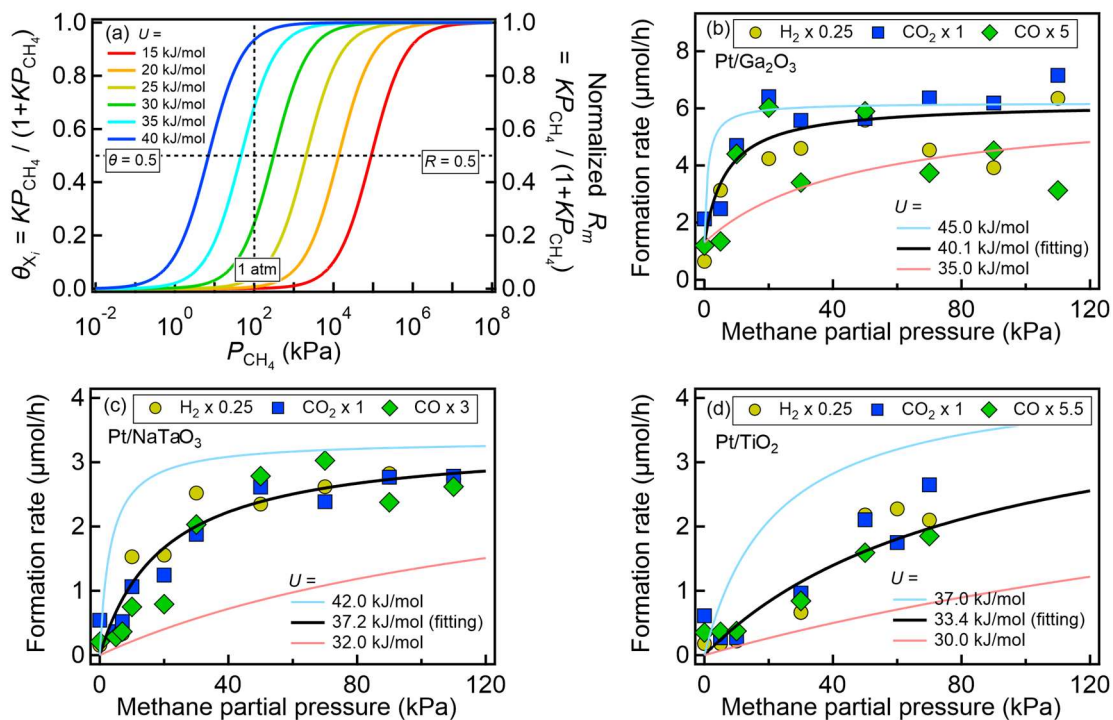


図5_14 (a) U (15–40 kJ/mol)における θ_{X_i} と規格化した $R_m (= \theta_{X_i})$ のメタン分圧依存性。(b) Pt/Ga₂O₃, (c) Pt/NaTaO₃, (d) Pt/TiO₂光触媒における紫外光照射下での CO_2 , CO , H_2 生成速度をメタン分圧の関数として示したもの（水分圧は2 kPa）。実線は、典型的な U 値と $s = 0.1$ を用いた式でシミュレーションしたメタン分圧プロファイルである。

表5_2 3種の光触媒における CO , CO_2 生成速度のメタン分圧プロファイルから推定されたメチルラジカル安定化エネルギー (U) と対応する平衡定数 K 。

	K (Pa ⁻¹)	K^{-1} (kPa)	U (kJ/mol)
Pt/Ga ₂ O ₃	1.46×10^{-4}	6.8	40.1
Pt/NaTaO ₃	5.00×10^{-5}	20.0	37.2
Pt/TiO ₂	1.17×10^{-5}	85.2	33.4

重要な点として、様々な中間体を介した複数の反応過程が存在するため、 X_1 の表面反応がCOやCO₂の生成の律速段階とならない場合があり得る。しかし、COとCO₂の生成速度については、ほとんど同じメタン分圧依存性が以下のように得られる。

i 番目の中間種($X_i \leftrightarrow X_{i+1}$)の反応が律速となる場合、 $k_j \gg R_i$ ($1 \leq j \leq m-1, j \neq i$)の関係が成立する。 j 番目と($j+1$)番目の関係は $k_j \gg R_i = R_j$ から次のようになる。

$$R_j / (k_j N_{\max_j} N_{\max_{j+1}}) = \theta_{X_j} \theta_{v_{j+1}} - K_j^{-1} \theta_{X_{j+1}} \theta_{v_j} \ll 1, (1 \leq j \leq m-1, j \neq i). \quad (5.52)$$

$$\theta_{X_j} \theta_{v_{j+1}} \approx K_j^{-1} \theta_{X_{j+1}} \theta_{v_j}. \quad (1 \leq j \leq m-1, j \neq i). \quad (5.53)$$

$j > i$ の場合,

$$\theta_{X_j} / \theta_{v_j} = (\theta_{X_{j+1}} / \theta_{v_{j+1}}) K_j^{-1} = (\theta_{X_m} / \theta_{v_m}) \prod_{f=j}^{m-1} K_f^{-1} = P_{X_m} \prod_{f=j}^m K_f^{-1}. \quad (5.54)$$

$j \leq i$ の場合,

$$\theta_{X_j} / \theta_{v_j} = (\theta_{X_{j-1}} / \theta_{v_{j-1}}) K_{j-1} = (\theta_{X_1} / \theta_{v_1}) \prod_{f=1}^{j-1} K_f = P_{CH_4} \prod_{f=0}^{j-1} K_f. \quad (5.55)$$

各中間種の表面サイトの総数が一定であると仮定して,

$$1 = \theta_{v_j} + \theta_{X_j}, \quad (5.56)$$

式(5.54), (5.55), (5.56) を用いて, θ_{X_j} は以下のように求められる。

$$(1 - \theta_{v_j}) / \theta_{v_j} = P_{X_m} \prod_{f=j}^m K_f^{-1}, \quad (j > i) \quad (5.57)$$

$$\theta_{v_j} = \frac{1}{1 + P_{X_m} \prod_{f=j}^m K_f^{-1}}, \quad (j > i) \quad (5.58)$$

$$\theta_{X_j} = \frac{P_{X_m} \prod_{f=j}^m K_f^{-1}}{1 + P_{X_m} \prod_{f=j}^m K_f^{-1}}. \quad (j > i) \quad (5.59)$$

$$(1 - \theta_{v_j}) / \theta_{v_j} = P_{CH_4} \prod_{f=0}^{j-1} K_f, \quad (j \leq i) \quad (5.60)$$

$$\theta_{v_j} = \frac{1}{1 + P_{CH_4} \prod_{f=0}^{j-1} K_f}, \quad (j \leq i) \quad (5.61)$$

$$\theta_{X_j} = \frac{P_{CH_4} \prod_{f=0}^{j-1} K_f}{1 + P_{CH_4} \prod_{f=0}^{j-1} K_f}. \quad (j \leq i) \quad (5.62)$$

したがって、 R_m のメタン分圧依存性が以下のように得られる。

$$R_m = R_i = k_i N_{\max_i} N_{\max_{i+1}} (\theta_{X_i} \theta_{v_{i+1}} - K_i^{-1} \theta_{X_{i+1}} \theta_{v_i}), \quad (5.63)$$

$$R_m = k_i N_{\max_i} N_{\max_{i+1}} \left[\frac{K' P_{\text{CH}_4}}{1 + K' P_{\text{CH}_4}} - \frac{P_{X_m} \prod_{f=i+1}^m K_f^{-1}}{1 + P_{X_m} \prod_{f=i+1}^m K_f^{-1}} \left(\frac{K_i^{-1} + K' P_{\text{CH}_4}}{1 + K' P_{\text{CH}_4}} \right) \right], \quad (5.64)$$

ここで、 K' は $K' \equiv \prod_{f=0}^{i-1} K_f = K_0 K_1 K_2 \cdots K_{i-1}$ と定義される。上で行った議論と同様に、第二項を近似的に無視すると、 R_m のメタン分圧依存性はLangmuir吸着等温線の式に似た簡単な式で与えられる。

$$R_m \approx k_i N_{\max_i} N_{\max_{i+1}} \theta_{X_i} = k_i N_{\max_i} N_{\max_{i+1}} \left(\frac{K' P_{\text{CH}_4}}{1 + K' P_{\text{CH}_4}} \right). \quad (5.65)$$

ここで、定数 K' の物理化学的な意味について説明する。平衡定数 K_j は以下のよう定義される。

$$K_j \equiv \frac{k_j}{k_{-j}} = \exp \left(-\frac{G_{j+1} - G_j}{k_B T_s} \right) \quad (1 \leq j \leq m-1), \quad (5.66)$$

ここで、 G_j は j 番目の中間体 X_j の自由エネルギーである。したがって、定数 K' は以下のように書くことができる。

$$\begin{aligned} K' &\equiv \prod_{f=0}^{i-1} K_f = K_0 K_1 K_2 \cdots K_{i-1} \\ &= \frac{sA}{v_0 \sqrt{2\pi M k_B T_g}} \exp \left(\frac{U}{k_B T_s} \right) \exp \left(-\frac{G_2 - G_1}{k_B T_s} \right) \exp \left(-\frac{G_3 - G_2}{k_B T_s} \right) \cdots \exp \left(-\frac{G_i - G_{i-1}}{k_B T_s} \right) \\ &= \frac{sA}{v_0 \sqrt{2\pi M k_B T_g}} \exp \left(\frac{U + G_1 - G_i}{k_B T_s} \right) \equiv \frac{sA}{v_0 \sqrt{2\pi M k_B T_g}} \exp \left(\frac{U'}{k_B T_s} \right), \end{aligned} \quad (5.67)$$

$$U' = k_B T_s \ln \left(\frac{K' v_0 \sqrt{2\pi M k_B T_g}}{sA} \right), \quad (5.68)$$

ここで、 $U' \equiv U + G_1 - G_i$ は律速段階となる i 番目の中間体の安定化エネルギーである (図5_15)。これは $\cdot\text{CH}_3$ 種の反応 ($X_1 \leftrightarrow X_2$) が律速段階である場合と同じ式である。これらのことから、表面反応のいずれが律速段階であっても、COおよびCO₂生成速度のメタン分圧依存性はLangmuir吸着等温式と同じ関数形で表すことができ、パラメータ K' から U' を推定できることが分かった。以降の議論では、 K_0 , U と K' , U' は区別せず簡略化して K , U と表記する。

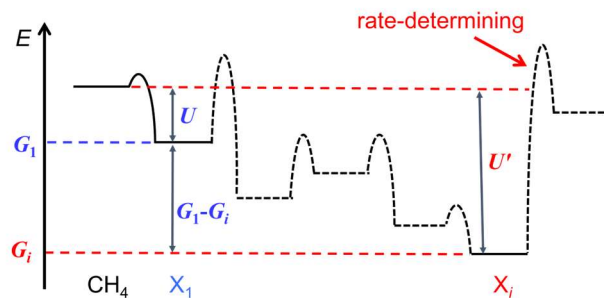


図 5_15 メタン酸化反応における律速段階の中間体種 X_i のエネルギー模式図。

5.4.4 気相でのカップリング反応によるエタン生成の可能性

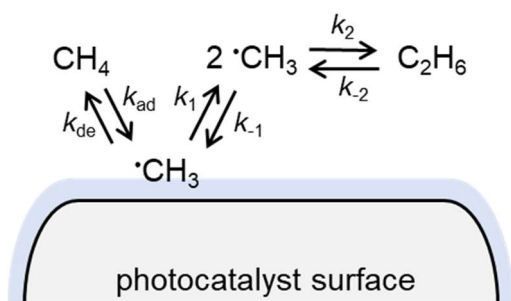
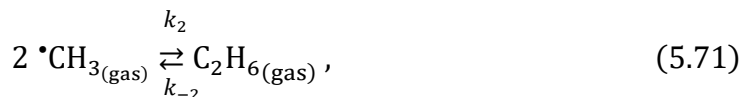
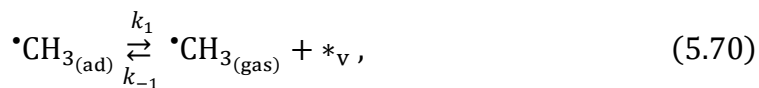
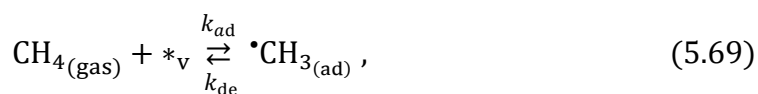


図 5_16 ガス状メチルラジカルのカップリング反応から導かれるエタン生成の速度論モデルの模式図。

メタンの熱的な酸化カップリング($\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4$)の場合、気相中に放出されたメチルラジカルのカップリング反応により C_2 種が生成するとされている^[47]。ここではまず、気相でのメチルラジカルのカップリング反応によってエタンが生成される場合のエタン生成速度のメタン分圧依存性を導き出し(図 5_16)、本実験では気相での反応の可能性が否定されることを示す。

図5_16に示す反応は、以下のようなモデルに対応する。



$R_0 = k_{\text{ad}} P_{\text{CH}_4} N_{\text{max}} (\theta_{\text{v}} - K_0^{-1} \theta_{\text{CH}_3})$, $R_1 = k_1 N_{\text{max}} (\theta_{\text{CH}_3} - K_1^{-1} P_{\text{CH}_3(\text{gas})} \theta_{\text{v}})$, $R_2 = k_2 (P_{\text{CH}_3(\text{gas})}^2 - K_2^{-1} P_{\text{C}_2\text{H}_6})$ が同様に成り立つ。注目すべき点として、表面に吸着したメチルラジカルの順反応は気相の一次脱離であることである。生成ガス量は時間とともに直線的に増加することから、これらの反応が定常的に進行すると仮定すると、

$$R_0 = R_1 = 2R_2. \quad (5.72)$$

メチルラジカルの脱離が律速となる場合、 $k_{ad}P_{CH_4}N_{max} \gg R_1 = R_0$ の関係が満たされるので、 θ_{CH_3} は以下のように θ_v で表わされる。

$$R_0/(k_{ad}P_{CH_4}N_{max}) = \theta_v - K_0^{-1}P_{CH_4}^{-1}\theta_{CH_3} \ll 1, \quad (5.73)$$

$$\theta_{CH_3} \approx K_0P_{CH_4}\theta_v. \quad (5.74)$$

表面サイトの総数は一定であるため($N_{max} = N_v + N_{CH_3} \Leftrightarrow 1 = \theta_v + \theta_{CH_3}$), θ_v と θ_{CH_3} は以下のように表すことができる。

$$1 = \theta_v + \theta_{CH_3} \approx \theta_v(1 + K_0P_{CH_4}), \quad (5.75)$$

$$\therefore \theta_v = \frac{1}{1 + K_0P_{CH_4}}. \quad (5.76)$$

$$\theta_{CH_3} = K_0P_{CH_4}\theta_v = \frac{K_0P_{CH_4}}{1 + K_0P_{CH_4}}. \quad (5.77)$$

式(5.77)はラングミュア吸着等温式と一致する。 $P_{CH_3(gas)}$ が P_{CH_4} に比べて無視できると仮定すると、エタン生成速度の P_{CH_4} プロファイルは 1 次の Langmuir 吸着等温線の式で記述される。

$$R_{C_2H_6} \equiv R_2 = 0.5R_1 \approx 0.5k_1N_{max}\theta_{CH_3} = 0.5k_1N_{max}\left(\frac{K_0P_{CH_4}}{1 + K_0P_{CH_4}}\right). \quad (5.78)$$

実験的に得られたエタン生成速度は、ラングミュア吸着等温線の二乗で表される P_{CH_4} プロファイルを示す。この結果は、すべての光触媒サンプルで共通しており、メタンのカップリング反応が気相ではなく光触媒表面で起こることを示している。

5.4.5 光触媒メタン転換活性を最大化する反応条件

図5_12は、吸着中間体の安定化エネルギーが大きくなるほど、メタンの閾値圧力が低下することを示している。光触媒によるメタン転換が吸着エネルギー約 15 kJ/molの分子状物理吸着した中間体で開始されると閾値圧力は非常に高くなり(～1000 atm), 反応活性最大化には非常に高い圧力を必要とすることになる。一方で本研究では、吸着エネルギー約40 kJ/molの化学吸着CH₃ラジカル中間体で反応が開始される場合、メタン分圧1 atm以下で活性が最大化される。

5.5 結論と今後の展望

以上のようなメタン活性種の適度な安定化効果により、水が存在する条件でのメタン転換効率は、水が存在しない条件での効率に比べて、典型的に 30 倍以上と飛躍的に向上することが明らかとなった。すなわち、界面水がメタン転換において重要なアシスト機能を有していることを明らかにした。特に、 C_1 化合物であるメタンから C_2 化合物であるエタンが生じる過程において、水分子それ自身は反応式($2CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H_2$)に明示的には関与していないにも関わらず、水によるアシスト効果が顕著に現れていることも確認された。また、このような水のアシスト効果は、最も有名な光触媒である TiO_2 だけでなく、バンドギャップをはじめ各種物性の異なる他の酸化物光触媒 Ga_2O_3 や $NaTaO_3$ でも共通して見られることから、様々な光触媒において、界面の水素結合ネットワークへのメタンの取り込みがメタンの非熱的な活性化と転換に重要であることが見出された。

本研究では、界面水の存在が常温常圧という温和な条件での非熱的なメタンの活性化および変換効率を著しく増大させることを実証し、さらにそのメカニズムを微視的に解明した。これらの分子レベルの知見は、天然ガス資源の主成分であるメタンを常温で効率的かつ持続的に利用するうえで、触媒界面を合理的に設計する基盤的学理となる。

5.6 補遺

5.6.1 光触媒表面への水分子の吸着

光触媒反応条件下で吸着した水分子の量を定量的に評価するため、試料の光触媒表面に吸着した水分子に対して、相対湿度（relative humidity; RH）をパラメータとして赤外吸収分光測定を行った。図5_17a, bは、室温（～295K）における吸着水分子の赤外スペクトルを表している。約1600 cm⁻¹の変角振動モードと約3400cm⁻¹の伸縮振動モードのバンド強度が、水蒸気分圧の上昇に伴って増加した。吸着水分子に由来する赤外吸収のピーク面積（特に約1600 cm⁻¹の変角振動モード）は、吸着水分子量に比例することが知られている^[22]。これらのピークの面積を水蒸気分圧の関数としてプロットしたのが、図5_17c, dである。ピーク面積 (A) は、以下のBrunauer-Emmett-Teller (BET) 吸着等温線^[48]によりフィッティングした。

$$A = a \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}, \quad (5.79)$$

ここで a は 1 ML すなわち、約 1×10^{15} molecules/cm²^[22]の水分子量に対応するピーク面積である。定数 c と相対湿度 x は、次のように定義される。

$$c \equiv K_c \exp\left(\frac{E_1 - E_M}{k_B T_s}\right), \quad (5.80)$$

$$x \equiv \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ(T_s)}. \quad (5.81)$$

ここで E_1 と E_M はそれぞれ第一層と多層の吸着エネルギー、 k_B と T_s はそれぞれボルツマン定数と光触媒表面の温度である。第一層の吸着速度定数 k_{a1} 、多層の吸着速度定数 k_{aM} 、第一層の脱離速度定数 k_{d1} 、多層の脱離速度定数 k_{dM} を用いて定義される平衡定数 $K_c (\equiv k_{dM} k_{a1} / k_{aM} k_{d1})$ は通常 "1" と仮定される^[48,49]。相対湿度は、表面温度 T_s における飽和水蒸気圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ に対する気相中の水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ の割合で定義される。

図5_17c, dに示すように、吸着水の赤外吸収強度は、表5_3に示すパラメータを用いたBET吸着等温線によくフィッティングできた。水分圧 2 kPaで紫外線を照

射すると、触媒の表面温度は約295 Kから約318 Kに上昇する。318Kでの飽和蒸気圧 ($P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$) から、 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kPa}$ における相対湿度 (RH) は21%と見積もられた。図5_17c, dの青線は、RH = 21%の反応条件下でPt/Ga₂O₃およびPt/NaTaO₃試料を覆う吸着水分子の層数を示しており、それぞれ1.1 MLおよび1.2 MLであった。また、本研究における最大CO₂生成量から推定される、吸着水分子層数の減少は最大でも4%であり、反応中の界面水量の変化は十分無視できると考えられる。

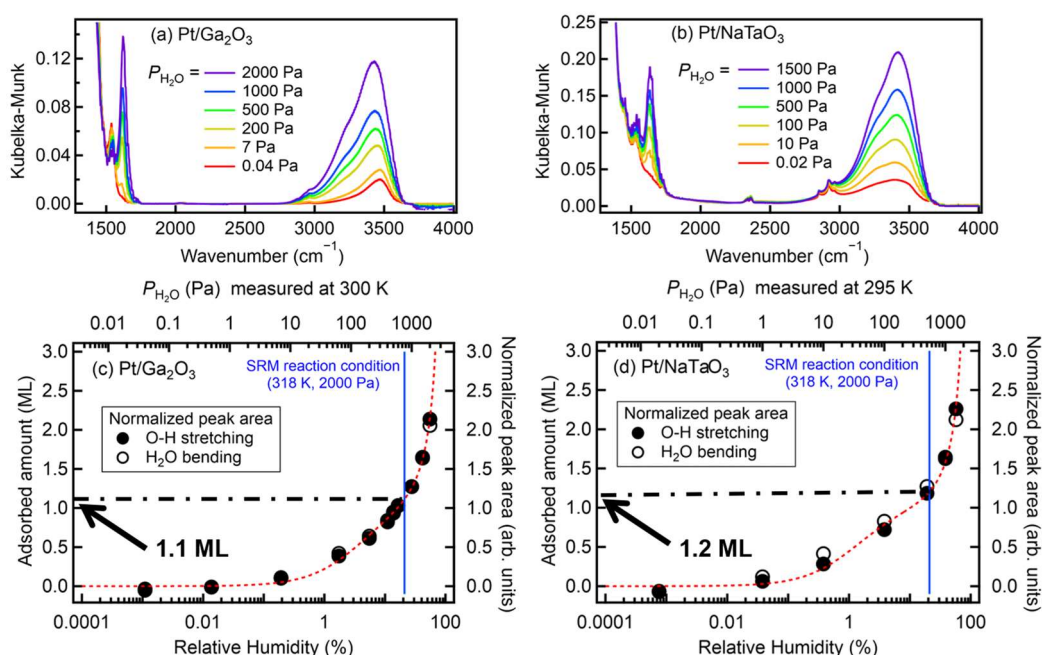


図5_17 様々な水蒸気分圧 ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) において、(a) Pt/Ga₂O₃ および (b) Pt/NaTaO₃ 光触媒表面に吸着した水分子種のIRスペクトル。Si粉末の拡散反射スペクトルをバックグラウンドとした。(c) Pt/Ga₂O₃ および (d) Pt/NaTaO₃ 光触媒の相対湿度 (RH) に対するO-H伸縮モードおよびH-O-H変角モードのIRピーク面積。ただし、フィッティングパラメータ a で規格化した。赤い点線は、BET吸着等温線によるフィッティング解析で得られたML単位の吸着水分子量を示している。青い縦の線は、実際の紫外線照射による光触媒反応条件($P_{\text{H}_2\text{O}} = 2000 \text{ Pa}$ and $T_s = 318 \text{ K}$)でのRH (21%)に対応した条件を示しており、反応条件下では Pt/Ga₂O₃ および Pt/NaTaO₃ 試料に1.1 MLおよび1.2 MLの水分子が吸着されていることがわかる。

表 5_3. BET 吸着等温線解析におけるフィッティングパラメータ

	$E_1 - E_M$ (kJ/mol)	E_1 (kJ/mol) ^a	T_s (K)
Pt/Ga ₂ O ₃	8.3	52.3	300.6
Pt/NaTaO ₃	10.7	54.7	295.1

^a E_1 は次の式で算出した: $E_1 = E_M + (E_1 - E_M) = 44.0 \text{ kJ/mol} + (E_1 - E_M)$ ただし、水の蒸発エンタルピー $E_M \approx 44 \text{ kJ/mol}$ を用いた。

5.6.2 光触媒表面へのメタン分子の吸着

本研究により、水分子の介在によりメタンが光触媒表面に解離吸着することが示唆された。このような解離吸着が光触媒反応条件下でのみ誘導されるかどうかを確認するため、紫外光を照射しない状況におけるメタン吸着量を容量法と赤外分光で評価したが、室温における吸着メタン分子は検出されなかった。したがって、メタン分子は紫外線照射なしでは表面に化学吸着できず、解離吸着は紫外光照射によるものであると結論づけることができる。

メタンの物理吸着特性をさらに調べるために、液体窒素温度 ($\sim 77 \text{ K}$) でメタンの容量法による吸着量測定を行った。図5_18は、液体窒素温度における吸着メタン量をメタン圧力の関数として示したものである。このメタン吸着量は、BET 吸着等温式 (式(5.79)) でよくフィッティングできた。77 Kでのメタンの昇華エンタルピーの値 $E_M = 9.6 \text{ kJ/mol}$ に基づくと、第1層のメタンの吸着エネルギーはPt/Ga₂O₃, Pt/NaTaO₃, Pt/TiO₂光触媒試料において、12–15 kJ/molと見積もられた。このような低い E_1 の値は、メタン分子が試料表面に物理吸着する滞在時間は非常に短く、紫外光無しにメタンは反応しえないことを示している^[50,51]。

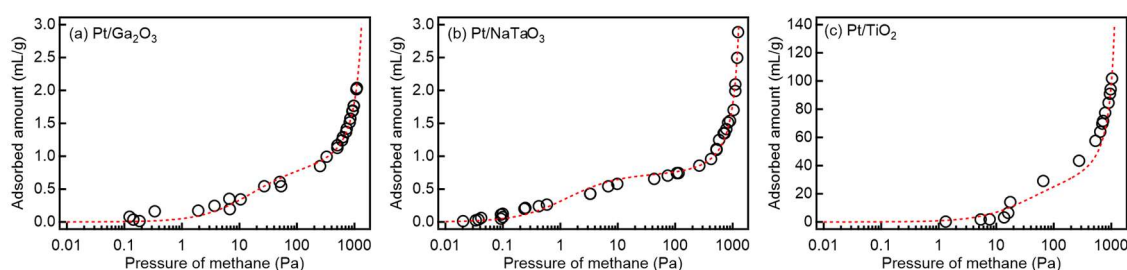


図5_18 液体窒素温度での(a) Pt/Ga₂O₃, (b) Pt/NaTaO₃, (c) Pt/TiO₂光触媒におけるメタン吸着量のメタン圧力依存性。

表 5_4. BET 吸着等温線解析におけるフィッティングパラメータ

	a (mL/g _{cat})	$E_1 - E_M$ (kJ/mol)	E_1 (kJ/mol) ^a	T_s (K)
Pt/Ga ₂ O ₃	0.84	3.17	12.8	79.7
Pt/NaTaO ₃	0.73	4.72	14.3	79.2
Pt/TiO ₂	30.9	2.42	12.0	78.4

^a E_1 は次の式で算出した: $E_1 = E_M + (E_1 - E_M) = 9.6 \text{ kJ/mol} + (E_1 - E_M)$ ただし, 77 K におけるメタンの昇華エンタルピー $E_M \approx 9.6 \text{ kJ/mol}$ を用いた。

5.6.3 光触媒メタン転換の選択性における界面水の効果

図5_19aに, Pt/Ga₂O₃光触媒における反応活性の水分圧依存性を示す。すべての生成物において, 水分圧の増大に伴って生成速度が増加する傾向が見られたが, その増加挙動は生成物によって異なっていた。二酸化炭素, 一酸化炭素, 水素については, 水分圧1 kPa程度で飽和する傾向が見られたのに対し, エタンについては, このような飽和挙動は観測されなかった。

この挙動の違いを理解するために, BET解析により第1層の水分子層の形成と多層の形成を分離した。BET吸着等温式は, 以下のように第一層の成分と多層成分に分割することができる。

$$A = a \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} = a \left\{ \frac{cx}{1-x+cx} + \frac{cx^2}{(1-x)(1-x+cx)} \right\}. \quad (5.82)$$

この解析によって, 吸着水のBET吸着等温線を一層目, 多層の成分に分割して示したのが図5_19bである。図5_19aと見比べてみると, 二酸化炭素, 一酸化炭素, 水素の生成速度は一層目の層数に, エタンの生成速度は多層の層数に対応していることが示唆された。これはすなわち, 二酸化炭素や一酸化炭素の生成には表面第一層の水分子が, エタンの生成には多層に吸着した水分子が介在して反応が誘起されていることを示唆している。

また, 一層目および多層の吸着水では赤外スペクトルの形状も異なる。吸着水の赤外スペクトル (図5_17a) の差スペクトルを得ることで, 第一層水と多層水に由来するスペクトル成分を抽出した (図5_19b 挿入図)。多層水のIRスペクトルは, 液体水のスペクトルと類似していた^[52]。一方, 第1層のIRスペクトルは

3300 cm^{-1} 近傍の赤外吸収強度が局所的に減少していた。これは、第一層において水素結合の形成が不十分であることを示唆している^[22,23]。したがって、このような触媒表面の水素結合ネットワークの違いが、メタン変換の選択性を制御する上で重要な役割を果たすと考えられる。

実際、反応活性のメタン分圧依存性から得られたメタン中間体種の安定化エネルギー U について、二酸化炭素や一酸化炭素の生成よりもエタン生成の場合に、安定化の度合いが減少することが示唆されている。僅かな差ではあるものの、このような水素結合様式の違いが反映されている可能性があり、今後の系統的な測定により、メタン転換率だけでなく選択性を制御する重要な指針を得ることができると期待される。

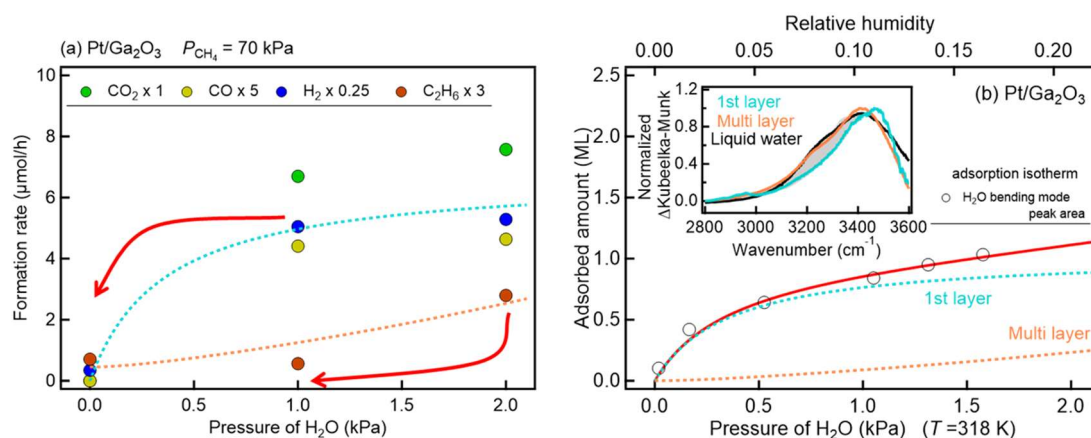


図5_19 (a)紫外光照射下の $\text{Pt/Ga}_2\text{O}_3$ 試料における反応生成物の生成速度の水蒸気分圧依存性。メタン分圧は70 kPaに固定した。(b) $\text{Pt/Ga}_2\text{O}_3$ 試料に吸着した水分子の変角振動に由来する赤外吸収ピークの面積を相対湿度(上軸)の関数として示した。下軸は反応温度($\sim 318\text{K}$)を考慮して算出した水蒸気分圧である。赤線はBETフィッティングの結果であり、第1層成分と多層成分に分けた成分も併せて示した。これらの成分を線形変換したものを図5_19aにも追加した。また、伸縮振動領域の第一層と多層に対応する吸収スペクトル、および液体水^[52]のスペクトルを挿入図として示した。第一層と多層に対応する吸収スペクトルは、各水蒸気圧力領域での吸着水の吸収スペクトルの差スペクトルを取ることで得た。

5.7 第5章の参考文献

- [1] Meng, X. *et al.* Direct Methane Conversion under Mild Condition by Thermo-, Electro-, or Photocatalysis. *Chem* **5**, 2296-2325 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.008>
- [2] Navarro, R. M., Peña, M. A. & Fierro, J. L. G. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chemical Reviews* **107**, 3952-3991 (2007). <https://doi.org/10.1021/cr0501994>
- [3] Lee, J., Cho, H., Kim, M., Hall, S. & Moon, I. Double-Tube Reactor Design and Process Optimization for On-Site Steam Methane Reforming Processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **59**, 18028-18038 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02875>
- [4] Shan, J., Li, M., Allard, L. F., Lee, S. & Flytzani-Stephanopoulos, M. Mild oxidation of methane to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts. *Nature* **551**, 605-608 (2017). <https://doi.org/10.1038/nature24640>
- [5] Agarwal, N. *et al.* Aqueous Au-Pd colloids catalyze selective CH₄ oxidation to CH₃OH with O₂ under mild conditions. *Science* **358**, 223-227 (2017). <https://doi.org/10.1126/science.aan6515>
- [6] Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37-38 (1972). <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [7] Takata, T. *et al.* Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity. *Nature* **581**, 411-414 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2278-9>
- [8] Kudo, A. & Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews* **38**, 253-278 (2009). <https://doi.org/10.1039/b800489g>
- [9] Li, K., Peng, B. & Peng, T. Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic CO₂ Conversion to Solar Fuels. *ACS Catalysis* **6**, 7485-7527 (2016). <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02089>
- [10] Yamauchi, M., Saito, H., Sugimoto, T., Mori, S. & Saito, S. Sustainable organic synthesis promoted on titanium dioxide using coordinated water and renewable energies/resources. *Coordination Chemistry Reviews* **472**, 214773 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214773>

- [11] Shoji, S. *et al.* Photocatalytic uphill conversion of natural gas beyond the limitation of thermal reaction systems. *Nature Catalysis* **3**, 148-153 (2020). <https://doi.org:10.1038/s41929-019-0419-z>
- [12] Yuliati, L. & Yoshida, H. Photocatalytic conversion of methane. *Chemical Society Reviews* **37**, 1592-1602 (2008). <https://doi.org:10.1039/b710575b>
- [13] Lin, X.-y., Li, J.-y., Qi, M.-y., Tang, Z.-r. & Xu, Y.-j. Methane conversion over artificial photocatalysts. *Catalysis Communications* **159**, 106346-106346 (2021). <https://doi.org:10.1016/j.catcom.2021.106346>
- [14] Dimitrijevic, N. M. *et al.* Role of Water and Carbonates in Photocatalytic Transformation of CO₂ to CH₄ on Titania. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 3964-3971 (2011). <https://doi.org:10.1021/ja108791u>
- [15] Song, H. *et al.* Direct and Selective Photocatalytic Oxidation of CH₄ to Oxygenates with O₂ on Cocatalysts/ZnO at Room Temperature in Water. *Journal of the American Chemical Society* **141**, 20507-20515 (2019). <https://doi.org:10.1021/jacs.9b11440>
- [16] Panarelli, E. G. *et al.* Role of surface water molecules in stabilizing trapped hole centres in titanium dioxide (anatase) as monitored by electron paramagnetic resonance. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **322-323**, 27-34 (2016). <https://doi.org:10.1016/j.jphotochem.2016.02.015>
- [17] Amano, F., Akamoto, C., Ishimaru, M., Inagaki, S. & Yoshida, H. Pressure-induced dehydrogenative coupling of methane to ethane by platinum-loaded gallium oxide photocatalyst. *Chemical Communications* **56**, 6348-6351 (2020). <https://doi.org:10.1039/D0CC01730B>
- [18] Fan, Y. *et al.* Selective photocatalytic oxidation of methane by quantum-sized bismuth vanadate. *Nature Sustainability* **4**, 509-515 (2021). <https://doi.org:10.1038/s41893-021-00682-x>
- [19] Kim, W., Tachikawa, T., Moon, G.-h., Majima, T. & Choi, W. Molecular-Level Understanding of the Photocatalytic Activity Difference between Anatase and Rutile Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 14036-14041 (2014). <https://doi.org:10.1002/anie.201406625>
- [20] Zhang, J. & Nosaka, Y. Mechanism of the OH Radical Generation in Photocatalysis with TiO₂ of Different Crystalline Types. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 10824-10832 (2014). <https://doi.org:10.1021/jp501214m>
- [21] Mori, S. & Saito, S. C(sp³)–H Bond Functionalization with Styrenes via Hydrogen-Atom Transfer to an Aqueous Hydroxyl Radical under Photocatalysis. *Green Chemistry* **12**, 810-812 (2021). <https://doi.org:10.1039/D1GC00753J>

- [22] Shirai, K. *et al.* Effect of water adsorption on carrier trapping dynamics at the surface of anatase TiO₂ nanoparticles. *Nano Letters* **16**, 1323-1327 (2016). <https://doi.org:10.1021/acs.nanolett.5b04724>
- [23] Shirai, K. *et al.* Water-Assisted Hole Trapping at the Highly Curved Surface of Nano-TiO₂ Photocatalyst. *Journal of the American Chemical Society* **140**, 1415-1422 (2018). <https://doi.org:10.1021/jacs.7b11061>
- [24] Turchi, C. S. & Ollis, D. F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis* **122**, 178-192 (1990). [https://doi.org:10.1016/0021-9517\(90\)90269-P](https://doi.org:10.1016/0021-9517(90)90269-P)
- [25] Nosaka, Y. & Nosaka, A. Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chemical Reviews* **117**, 11302-11336 (2017). <https://doi.org:10.1021/acs.chemrev.7b00161>
- [26] Cheng, J., VandeVondele, J. & Sprik, M. Identifying Trapped Electronic Holes at the Aqueous TiO₂ Interface. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 5437-5444 (2014). <https://doi.org:10.1021/jp500769q>
- [27] Chen, J., Li, Y. F., Sit, P. & Selloni, A. Chemical dynamics of the first proton-coupled electron transfer of water oxidation on TiO₂ anatase. *Journal of the American Chemical Society* **135**, 18774-18777 (2013). <https://doi.org:10.1021/ja410685m>
- [28] Di Valentin, C. & Selloni, A. Bulk and Surface Polarons in Photoexcited Anatase TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 2223-2228 (2011). <https://doi.org:10.1021/jz2009874>
- [29] Shimura, K., Yoshida, T. & Yoshida, H. Photocatalytic Activation of Water and Methane over Modified Gallium Oxide for Hydrogen Production. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 11466-11474 (2010). <https://doi.org:10.1021/jp1012126>
- [30] Yamamoto, A., Mizuba, S., Saeki, Y. & Yoshida, H. Platinum loaded sodium tantalate photocatalysts prepared by a flux method for photocatalytic steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General* **521**, 125-132 (2016). <https://doi.org:10.1016/j.apcata.2015.10.031>
- [31] Guo, Q., Ma, Z., Zhou, C., Ren, Z. & Yang, X. Single Molecule Photocatalysis on TiO₂ Surfaces. *Chemical Reviews* **119**, 11020-11041 (2019). <https://doi.org:10.1021/acs.chemrev.9b00226>
- [32] Yuliaty, L., Hattori, T., Itoh, H. & Yoshida, H. Photocatalytic nonoxidative coupling of methane on gallium oxide and silica-supported gallium oxide. *Journal of Catalysis* **257**, 396-402 (2008). <https://doi.org:10.1016/j.jcat.2008.05.022>

- [33] Singh, S. P., Anzai, A., Kawaharasaki, S., Yamamoto, A. & Yoshida, H. Non-oxidative coupling of methane over Pd-loaded gallium oxide photocatalysts in a flow reactor. *Catalysis Today* **375**, 264-272 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.023>
- [34] Wang, G. *et al.* Light - Induced Nonoxidative Coupling of Methane Using Stable Solid Solutions. *Angewandte Chemie International Edition* **60**, 20760-20764 (2021). <https://doi.org/10.1002/anie.202108870>
- [35] Chen, T., Ding, Q., Wang, X., Feng, Z. & Li, C. Mechanistic Studies on Photocatalytic Overall Water Splitting over Ga₂O₃-Based Photocatalysts by Operando MS-FTIR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **12**, 6029-6033 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c01621>
- [36] Ding, Q. *et al.* Unravelling the water oxidation mechanism on NaTaO₃-based photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A* **8**, 6812-6821 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9TA14235E>
- [37] Nakamura, R. & Nakato, Y. Primary Intermediates of Oxygen Photoevolution Reaction on TiO₂ (Rutile) Particles, Revealed by in Situ FTIR Absorption and Photoluminescence Measurements. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 1290-1298 (2004). <https://doi.org/10.1021/ja0388764>
- [38] Takanabe, K. & Iglesia, E. Rate and Selectivity Enhancements Mediated by OH Radicals in the Oxidative Coupling of Methane Catalyzed by Mn/Na₂WO₄/SiO₂. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 7689-7693 (2008). <https://doi.org/10.1002/anie.200802608>
- [39] Li, Y.-F., Liu, Z.-P., Liu, L. & Gao, W. Mechanism and Activity of Photocatalytic Oxygen Evolution on Titania Anatase in Aqueous Surroundings. *Journal of the American Chemical Society* **132**, 13008-13015 (2010). <https://doi.org/10.1021/ja105340b>
- [40] Armstrong, D. A. *et al.* Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **87**, 1139-1150 (2015). <https://doi.org/10.1515/pac-2014-0502>
- [41] Amano, F. *et al.* Photoelectrochemical Homocoupling of Methane under Blue Light Irradiation. *ACS Energy Letters* **4**, 502-507 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.8b02436>
- [42] Wei, J. & Iglesia, E. Mechanism and Site Requirements for Activation and Chemical Conversion of Methane on Supported Pt Clusters and Turnover Rate Comparisons among Noble Metals. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 4094-4103 (2004). <https://doi.org/10.1021/jp036985z>

- [43] Mogensen, D., Grunwaldt, J. D., Hendriksen, P. V., Dam-Johansen, K. & Nielsen, J. U. Internal steam reforming in solid oxide fuel cells: Status and opportunities of kinetic studies and their impact on modelling. *Journal of Power Sources* **196**, 25-38 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.091>
- [44] Bagotzky, V. S., Vassiliev, Y. B. & Khazova, O. A. Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **81**, 229-238 (1977). [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80019-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80019-3)
- [45] Psogianakakis, G., St-Amant, A. & Ternan, M. Methane oxidation mechanism on Pt(111): A cluster model DFT study. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 24593-24605 (2006). <https://doi.org/10.1021/jp061559>
- [46] Nakamura, J., Kunitani, K. & Uchijima, T. Measurement and Analysis of Elementary Steps in Catalytic Reactions. *Hyomen Kagaku* **12**, 480-490 (1991).
- [47] Feng, Y., Niiranen, J. & Gutman, D. Kinetic studies of the catalytic oxidation of methane. 2. Methyl radical recombination and ethane formation over 1% strontium/lanthanum sesquioxide. *The Journal of Physical Chemistry* **95**, 6564-6568 (1991). <https://doi.org/10.1021/j100170a036>
- [48] Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309-319 (1938). <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [49] Manca, C., Martin, C. & Roubin, P. Comparative Study of Gas Adsorption on Amorphous Ice: Thermodynamic and Spectroscopic Features of the Adlayer and the Surface. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 8929-8934 (2003). <https://doi.org/10.1021/jp022198a>
- [50] Yoshinobu, J., Ogasawara, H. & Kawai, M. Symmetry Controlled Surface Photochemistry of Methane on Pt(111). *Physical Review Letters* **75**, 2176-2179 (1995). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.2176>
- [51] Arumainayagam, C. R., McMaster, M. C., Schoofs, G. R. & Madix, R. J. Dynamics of molecular CH₄ adsorption on Pt(111). *Surface Science* **222**, 213-246 (1989). [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90345-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90345-2)
- [52] Freda, M., Piluso, A., Santucci, A. & Sassi, P. Transmittance Fourier Transform Infrared Spectra of Liquid Water in the Whole Mid-Infrared Region: Temperature Dependence and Structural Analysis. *Applied Spectroscopy* **59**, 1155-1159 (2005). <https://doi.org/10.1366/0003702055012591>

第6章

光触媒水素生成反応における

活性電子種の解明

6.1 序

水素は次世代のエネルギー源として大きな可能性を秘めた環境に優しい燃料である^[1]。この水素は、工業的には主にメタンを過酷な反応条件（700–1100°C、20–40気圧）で水蒸気改質することで製造されている^[2–4]。このようなエネルギー集約型プロセスへの過度な依存を避けるため、光触媒や電気触媒のような電子や正孔による非熱的反応プロセスが重要視されている^[5–8]。様々な化学技術の中で、水とメタンという地球上に豊富に存在する資源を用い、非熱的な条件でメタンの水蒸気改質を行う技術は、持続可能な水素供給の実現に向けて注目されている^[9–12]。不均一系光触媒では、半導体の伝導帯と価電子帯で光生成した電子-正孔対を分離し、様々なエネルギー準位にトラップする^[13,14]。そして、水やメタンが光触媒で酸化されて生成した($\text{H}_2\text{O} + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$; $\text{CH}_4 + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}^+$)^[12,15]プロトンの還元反応($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2$)により水素を生成する。したがって、高性能な水素発生の反応系を合理的に設計するためには、触媒表面で反応する光誘起キャリアを微視的に理解することが重要である。

そこで、水素生成反応($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2$)に直接寄与する光生成電子に着目した。光誘起電子はエネルギー的に幅広く分布しており^[16,17]、半導体光触媒の伝導帯内の自由電子や、バンドギャップ内の浅いトラップ準位や深いトラップ準位など様々なトラップサイトに捕捉された電子に大別される^[18,19]。これまでの過渡

吸収研究から、励起パルスの照射により伝導帯内で発生した自由電子は1ピコ秒以下のタイムスケールで直ちにギャップ内準位にトラップされることが示唆されている^[14,20,21]。一方で、光触媒反応の典型的な時間スケールはマイクロ秒からミリ秒のオーダーであり^[22-24]、自由電子が水素発生反応に直接寄与することはできない。したがって、ギャップ内に捕捉された電子の一部が反応性電子種であると考えられる。一方で、光生成された正孔と再結合して消滅するのみの非反応性電子も存在するはずである。

反応性電子種の観察・同定には、動作環境下での分光測定、すなわちオペランド測定が有効である。光触媒性能と、様々なギャップ内に捕捉された光生成電子から得られるアンサンブル信号との相関から、どの電子が非熱的な水素発生に関連しているかがわかるはずである。実際、光触媒の光生成電子を観測するために、電子種の特徴的な赤外吸収特性を利用したオペランド/*in-situ* 赤外吸収測定が数多く行われてきた^[25-29]。

しかし、反応性を有する活性電子種のオペランド観察および分光学的同定には、試料の加熱という根本的な問題が残っている。試料加熱に由来するバックグラウンド信号が、後で詳しく述べるように反応種の分光信号を不明瞭にしてきた。光触媒反応において、励起光の照射により触媒の温度は必然的に上昇する。この時、非反応性の熱励起電子種^[30]や熱的な格子膨張^[31,32]に由来する巨大な分光信号が反応性種の微弱信号を圧倒してしまう。このため、従来のオペランド分光測定では、反応種の重要な情報を抽出することが困難であることが示唆される^[30-32]。

6.2 実験試料

本研究では、粒子状の代表的な d^{10} 光触媒として Ga_2O_3 を採用した。試料の特性については、第2章で詳しく述べている。この光触媒試料は、光腐食などによる触媒の失活がなく、安定した活性と高い堅牢性を有することが知られている^[10,11]。以下の実験においては、これらの酸化物に白金助触媒を1wt%担持した試料を使用した。

6.3 ミリ秒励起変調オペランド赤外分光測定

6.3.1 励起光照射による温度上昇

Pt/Ga₂O₃試料に対して、真空下で紫外光を照射したところ、はじめの1分程度の中に約40 °Cの急激な温度上昇がみられ、その後1時間程度の時間スケールでさらに55°C程度の温度上昇がみられた（図6_1）。このように、紫外光が照射されると、数十秒程度のオーダーで試料の温度は上昇する。

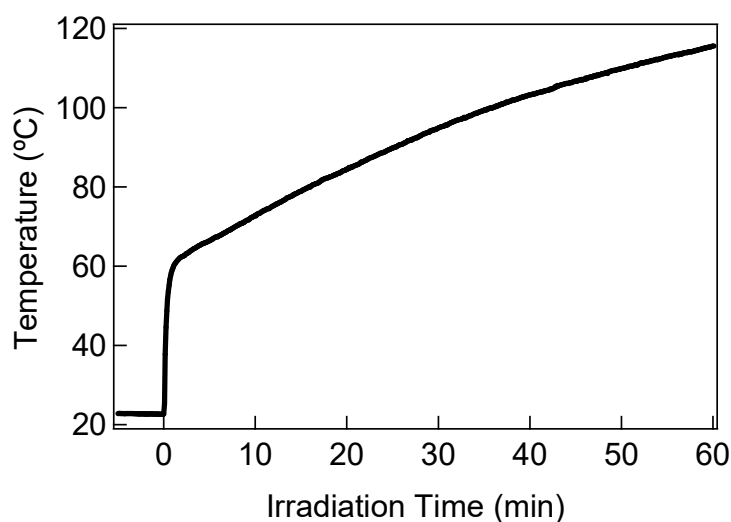


図 6_1 紫外光照射による Pt/Ga₂O₃ 試料の温度変化。

6.3.2 熱誘起キャリア由来の赤外吸収

前節の系に対してIR測定をおこなうと、光照射時にブロードな赤外吸収帯が観測された(図6_2)。一方で、真空下においてハロゲンヒーターを用いて酸化物試料温度を上げた場合にも、同様に吸収帯が観測された(図6_3)。このことは、光照射時に観測される吸収には熱由来の成分(熱誘起電子など)が含まれていることを示唆している。

条件によっては光誘起電子由来の吸収強度はこのような熱由来の吸収に比べて2桁以上小さい場合もある。そのため、微弱な光誘起電子の吸収を議論するには、この熱由来の影響を切り分けて考える必要がある。

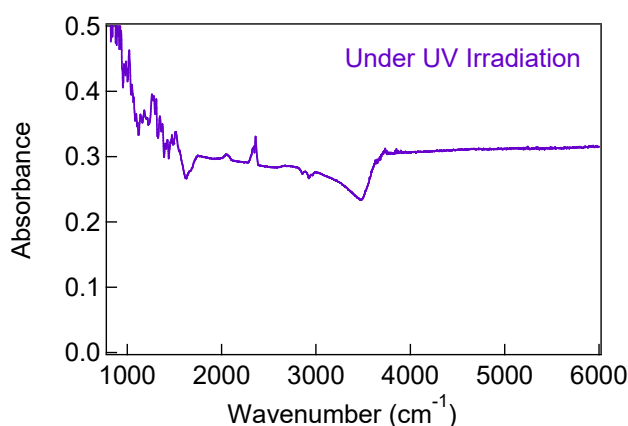


図 6_2 20 分の紫外光照射後の Pt/Ga₂O₃ 試料の赤外吸収スペクトル。

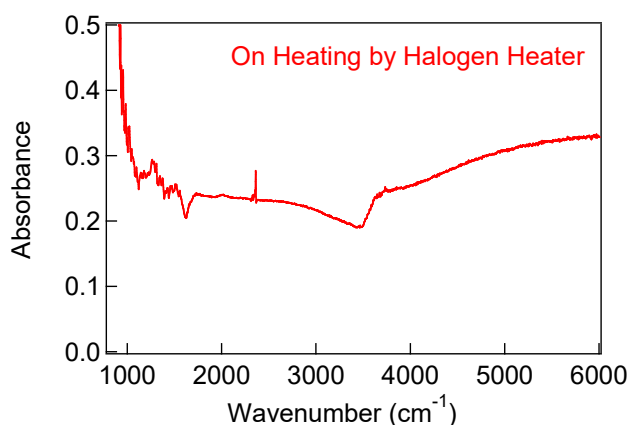


図 6_3 ハロゲンヒーターにより意図的に加熱した Pt/Ga₂O₃ 試料の赤外吸収スペクトル。(23°Cをリファレンスに 80°Cで測定)

6.3.3 ミリ秒励起変調オペランド赤外分光測定

そこで、ミリ秒オーダーの適切な反応タイムスケールで、励起光強度を変調しながらの光照射下でのオペランド FT-IR 観測を行うことで、この課題に取り組んだ(図 6_4b)。本研究では、光触媒による水素発生モデル系として、メタンの水蒸気改質反応下で Pt/Ga₂O₃ 微粒子光触媒に着目した^[10-12]。紫外光 (UV) を連続照射した Pt/Ga₂O₃ 光触媒では、 $P_{\text{CH}_4} = 30 \text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kPa}$ の条件で水素生成速度は約 $20 \text{ } \mu\text{mol/h}$ であった^[12]。この反応条件では試料の温度が約 15 K 上昇する(図 6_4a)。このわずかな 15 K の温度上昇が、多数の熱励起電子を発生させ、微弱な活性種のシグナルを見えなくしている (6.3.2 節参照)。試料温度は 2 秒程度の時間スケールで上昇し、1000 秒の連続照射でほぼ横ばいになる(図 6_4a)。この時間プロファイルをもとに、オプティカルチョッパーを用いて 10–200 ミリ秒 (5–100 Hz) の周期で励起光の照射 (図 6_4b, ON) と非照射 (図 6_4b, OFF) を繰り返した。この変調周期は試料加熱のタイムスケールに比べて十分に速い。このとき、飽和温度は 311 K から 303 K まで低下した (図 6_4a)。さらに、周期的な照射により、試料の加熱と冷却が繰り返されることで、照射状態と非照射状態の周期的温度差 (図 6_4b, $T_{\text{on}} - T_{\text{off}}$) は 1 K 未満と推定された (詳細は 6.3.4 節参照)。

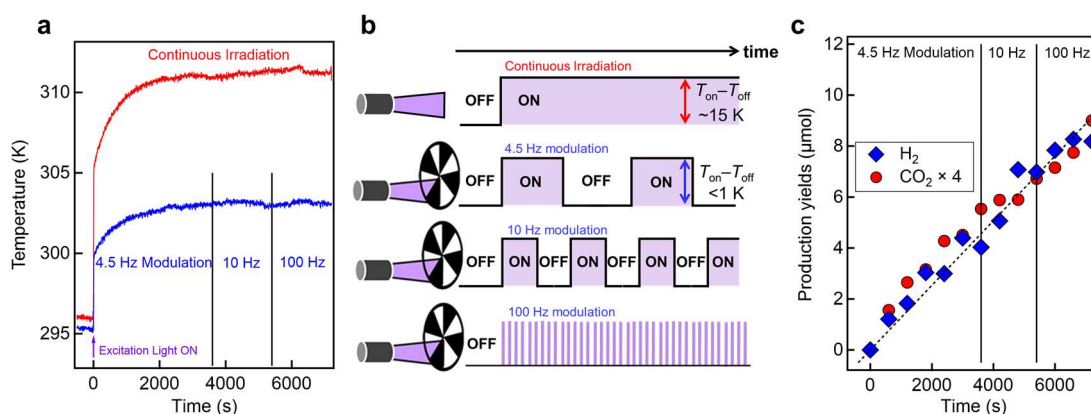


図 6_4 (a) $P_{\text{CH}_4} = 30 \text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kPa}$ の条件下で観測された、連続的な紫外線照射と 4.5, 10, 100 Hz の周期的な紫外線照射による Pt/Ga₂O₃ 光触媒粒子の試料温度変化。(b) 連続紫外光照射と 4.5, 10, 100 Hz の周期的な紫外光照射の模式図。(c) $P_{\text{CH}_4} = 30 \text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kPa}$ の条件で Pt/Ga₂O₃ 光触媒上に生成した H₂ および CO₂ 生成量の時間プロファイル。励起光は、0 秒から 3600 秒まで、3600 秒から 5400 秒まで、5400 秒から 7200 秒まで、それぞれ 4.5, 10, 100 Hz の周期で照射された。

10 ミリ秒から 200 ミリ秒の周期での照射の間、水素量は全照射時間に対して直線的に増加した（図 6_4c）。また、水素生成速度は励起光の変調周期にほとんど依存しないことから、光触媒による水素生成は照射時間内においてほぼ定常的に起こることが示された。特に、既報^[10-12]と同様に、定常的な CO₂ 生成（CH₄+2H₂O → 4H₂+CO₂）も観測された（図 6_4c）。これらのことから、この周期的な変調に同期して測定されたスペクトルは、光触媒の動作条件下での微視的な情報を反映していることが確認された。

6.3.4 吸着水の赤外スペクトルを利用した上昇温度の見積もり法

220 ms周期の紫外光強度変調をおこなうと、試料温度が定常に落ち着く時間スケール (5.6 s, 7.8 min) より十分速く照射・非照射が繰り返されるため、メタン30 kPa・水蒸気2 kPa雰囲気下での1wt%Pt/Ga₂O₃では紫外光照射による温度変化が0.8°C以下に抑制された。

この温度の見積もり方法について紹介する。温度の見積もりには、吸光度スペクトルにおける脱離吸着水のO-H伸縮振動ピーク (2800–3700cm⁻¹) の面積を利用した。まず、試料への水吸着スペクトルの水蒸気圧依存性を測定した(図6_5)。水蒸気圧に応じて、水吸着量が増えピーク強度が増大している様子が確認できた。Kubelka-Munkスペクトルでのこのピーク面積はBET吸着等温式で記述でき(図6_6)、フィッティングで得られた飽和水蒸気圧 P^* から各プロットにおける相対湿度 (水蒸気の相対圧力) が求められた。

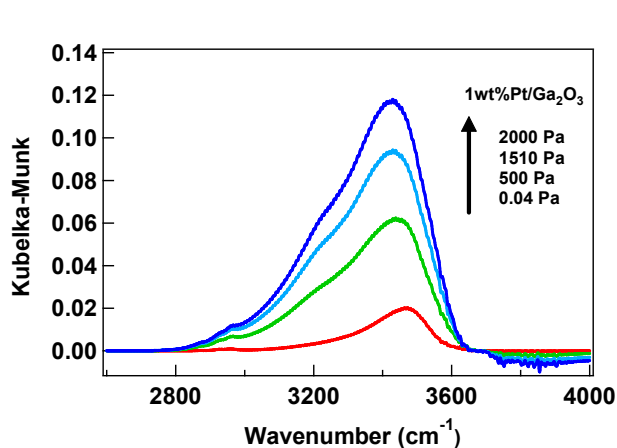


図 6_5 Pt/Ga₂O₃ 試料への水吸着スペクトルの水蒸気圧依存性。(O-H 伸縮振動波数領域)

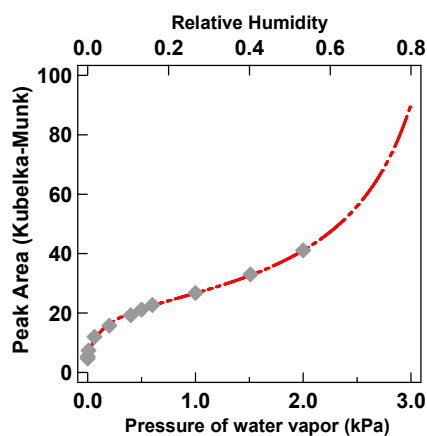


図 6_6 Pt/Ga₂O₃ 試料の水吸着等温線。破線は BET 式によるフィッティング結果。

本研究では吸光度による議論が中心となるので、ピーク強度の値を吸光度に変換した(図6_7)。拡散反射測定では吸光度の値は正確な定量性をもたない。そのため、BET式によるフィッティングはできないが、先に求めた相対湿度と吸光度ピーク面積を対応させることは可能である。さらに、飽和水蒸気圧は温度で決まるため、相対湿度は温度と水蒸気圧から一意に定まる。これを利用して、水蒸気圧2 kPaでの相対湿度と温度の関係を求めることができる(図6_8)。この関係を利用して、プロットの横軸(相対湿度)を水蒸気2 kPa雰囲気下での温度に変換することができる。

この温度に対して、吸光度スペクトルでのO-H伸縮振動ピーク面積をプロットしたのが図6_9である。測定した領域内では、このプロットは2つの指数関数の和でフィッティングできた。挿入図は、実際の反応温度近傍の拡大図である。これは一種の温度計になっており、水2 kPaの状態でのO-H伸縮振動ピーク面積から、試料温度を見積もることができる。

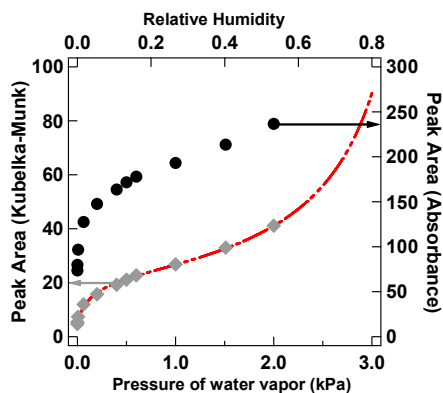


図 6_7 1wt%Pt/Ga₂O₃ 試料の水吸着等温線。Kubelka-Munk による評価と吸光度による評価。

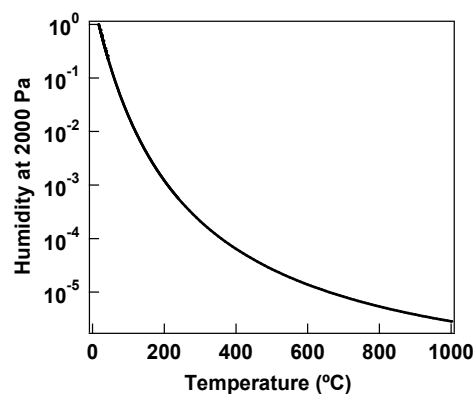


図 6_8 水蒸気 2 kPa での相対湿度と温度の関係。飽和水蒸気圧は Tetens のパラメータによる August の式から算出した。

紫外光強度変調オペランドFT-IR分光では、紫外光照射時と非照射時の吸光度差が測定される。このとき、吸着水は負のピークを示す(図6_10)。これは紫外光照射による温度上昇などにより吸着水の一部が脱離したためである、と考えられる。この脱離した水分子が全て熱由来であると仮定すると、このO-H伸縮振動ピーク面積と紫外光照射時・非照射時の温度差が対応する。平均試料温度(約30℃)近傍では、測定されたピーク面積(約3.49)は図6_9において、0.80℃の温度差に対応する。光誘起による脱離水や反応によって消費された水分子が存在しうることを考慮すると、温度変化は0.8℃以下であると見積もられる。

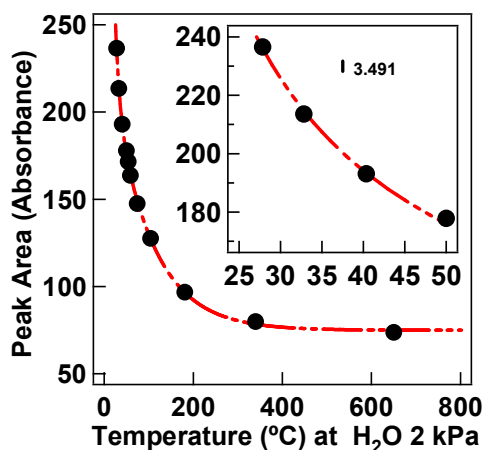


図 6_9 Pt/Ga₂O₃ 試料の検温プロット。破線は 2 つの指数関数の和によるフィッティング結果。

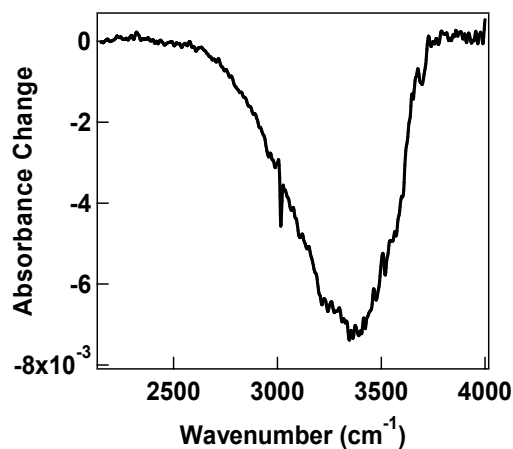


図 6_10 Pt/Ga₂O₃ 試料のメタン 30 kPa+水蒸気 2 kPa 下での紫外光照射/非照射の吸光度差スペクトル(O-H 伸縮振動波数領域)。ピーク面積は 3.491。

6.4 実験結果および考察

励起光の変調周期にマイケルソン干渉計を同期させることで、光生成反応種に対して高感度なオペランド FT-IR 分光を実施した。以下に示す通り、熱由来の電子の巨大な吸収帯が大幅に減少し、光誘起電子の情報を抽出することに成功した。

図 6_11a は、メタンガスと水蒸気に曝露された Pt/Ga₂O₃ に対して約 5 Hz の条件で測定された、吸光度変化スペクトルである。これらは、非照射条件(暗条件)から照射条件(反応条件)へのオペランド赤外吸収スペクトル変化に相当する。熱誘起電子に由来する吸収帯(図 6_2)が著しく抑制され、広い赤外領域(1000–5500 cm⁻¹)に 10⁻³ オーダーの吸光度変化が現れていることがわかる。気体メタン(1320 cm⁻¹)、吸着水(1630, 2700–3700 cm⁻¹)、吸着 CO(1970, 2040cm⁻¹)由来のいくつかの振動ピークに加えて、広い吸収帯(図 6_11a の点線)が検出された。特に、Pt 助触媒を担持していない β -Ga₂O₃ 光触媒試料でも同様のブロードな吸収帯が観測された(図 6_12)。したがって、観測されたブロードな赤外吸収帯は、Pt 助触媒に捕獲された電子ではなく、Ga₂O₃ 半導体の光誘起電子由来であることがわかった。

これまでの半導体光触媒の過渡赤外吸収分光では、伝導帯中の自由電子はバンド内遷移に割り当てられた波数に対して単調減少する吸収バンドを示し($\propto \tilde{\nu}^{-1.5}$)、捕捉電子はギャップ内トラップ準位から伝導帯への遷移に由来するピーク構造を示す(図 6_11a, b) [18,24,33]。トラップ電子が吸収する赤外光のエネルギーは、捕捉準位の深さを反映するため(図 6_11b)、そのピーク波数はトラップ準位のエネルギーに対応する [18,24,33]。

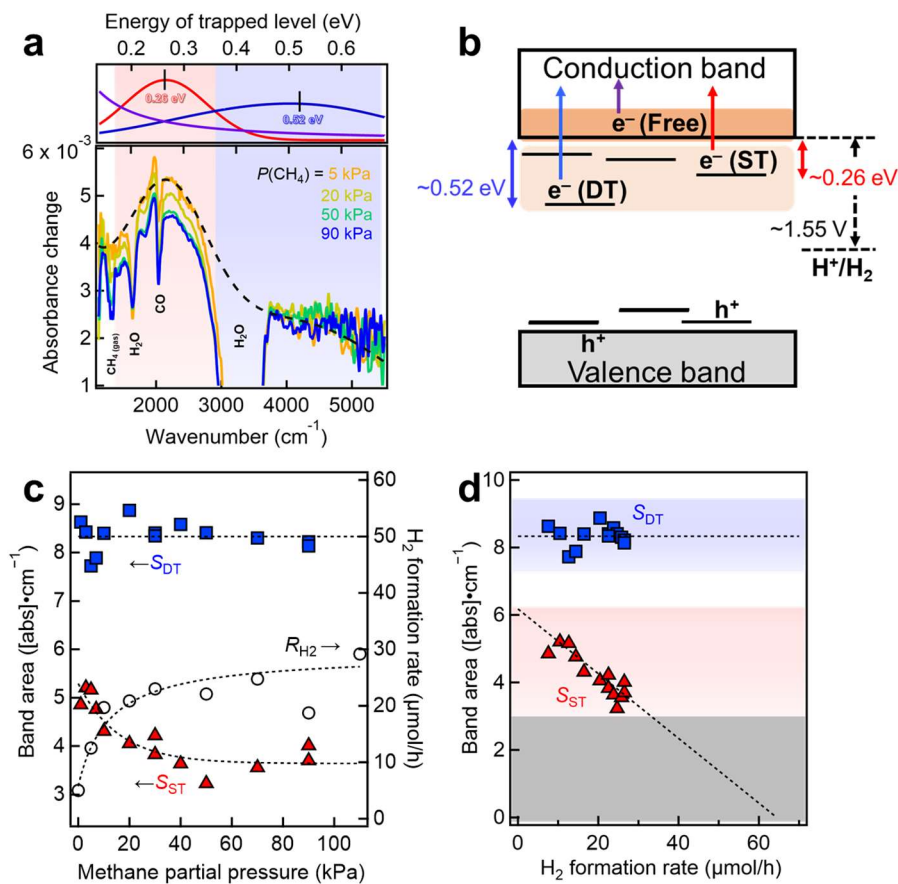


図 6_11 (a) いくつかの P_{CH_4} と一定の $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ($=2\text{ kPa}$) の条件下で測定した Pt/Ga₂O₃ 試料のオペランド IR 吸光度変化スペクトル。伝導帯 (紫), 浅くトラップされた準位 (ST, 赤), より深くトラップされた準位 (DT, 青) の電子種の典型的な IR スペクトルも示している。(b) Ga₂O₃ 光触媒のエネルギー模式図と光生成電子種の赤外吸収の模式図。参考のため、標準水素電極 (SHE) のレベルも示す。(c) ST 電子 (S_{ST}) および DT 電子 (S_{DT}) に由来する吸収バンドの面積を P_{CH_4} の関数として示したもの。また、右軸に水素生成速度の P_{CH_4} 依存性を示した。(d) $S_{\text{ST}}, S_{\text{DT}}$ と水素生成速度の相関。破線は速度論解析に基づくカーブフィッティングの結果。

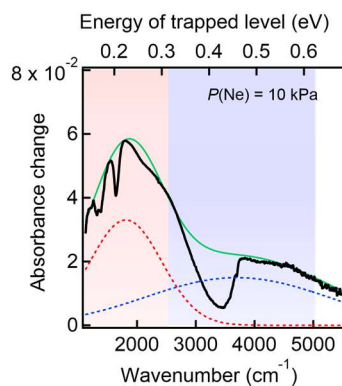


図6_12 不活性ガス環境下 ($P_{\text{Ne}} = 10\text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2\text{ kPa}$) で測定された bear Ga₂O₃ 試料の IR 吸光度変化スペクトル。

光誘起電子に由来する広い吸収帯は、べき乗成分($\propto \tilde{\nu}^{-1.5}$)と $\sim 2100\text{cm}^{-1}$ と $\sim 4200\text{cm}^{-1}$ にそれぞれピークを持つ二つの成分(図 6_11a の上段参照)の三つの線形結合で良く再現された。べき乗成分は伝導帯中の自由電子に帰属される。これは、光照射の有無による試料温度のわずかな差($<1\text{ K}$)により熱励起された電子に由来すると考えられる。 2100 cm^{-1} と 4200 cm^{-1} の2つのピーク構造は、それぞれ伝導帯下端より 0.26 eV , 0.52 eV 下のギャップ内準位にトラップされた光誘起電子に帰属される(図 6_11b)。

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶では $\sim 0.52\text{ eV}$ のトラップ準位が先行研究^[34]で報告されているが、 $\sim 0.26\text{ eV}$ のトラップ準位は実験的にも^[34,35]理論的にも^[36]報告されていない。このような浅いトラップ電子($< 0.3\text{ eV}$)は、粒子状の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ でのみ実験的に観測されている^[24]。したがって、 0.26 eV の電子は表面欠陥などの粒子状の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 試料に特有の電子であると考えられる。

メタンの光触媒水蒸気改質反応から得られる H_2 生成量は、前節で示した通り、メタン分圧に依存する^[12]。すなわち、 H_2 生成量はメタン分圧 40 kPa 以下の領域で増加し、この圧力以上ではほぼ一定となる。水素生成速度と電子種から得られる赤外スペクトルの相関を観測するため、いくつかのメタン分圧条件で吸光度変化スペクトルを取得した。

図 6_11a に示すように、水素生成速度の増加に応じて、 2100 cm^{-1} ($\sim 0.26\text{ eV}$)にピークを持つトラップ電子に由来する吸収帯の強度が徐々に減少していることがわかる。一方、 4200 cm^{-1} ($\sim 0.52\text{ eV}$)にピークを持つ電子に由来する吸収帯はほとんど変化していなかった(図 6_11a)。この相関をより定量的に評価するために、浅く捕捉された電子($\sim 0.26\text{ eV}$)と深く捕捉された電子($\sim 0.52\text{ eV}$)の吸収帯の面積を、水素生成速度とともにメタン分圧の関数としてプロットした(図 6_11c)。さらに相関を強調するため、これら2つの直接的な相関を図 6_11d にプロットした。この相関は、浅い捕捉準位($\sim 0.26\text{ eV}$)にトラップされた電子は反応性が高く、深い捕捉準位($\sim 0.52\text{ eV}$)にトラップされた電子は反応性が低いことを示している。

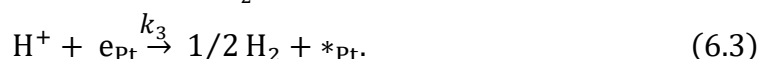
ここで注目すべきは、 Ga_2O_3 光触媒の $\sim 0.26\text{ eV}$ と $\sim 0.52\text{ eV}$ の電子は、酸化還元電位に基づくプロトン還元に必要な電位を持つことである(図 6_11b)。これは、 Ga_2O_3 が比較的高い位置に伝導帯下端が存在することに起因する^[37]。それにもかかわらず、 $\sim 0.52\text{ eV}$ の準位に捕捉された電子は非反応性であることが示された。このことは、光誘起電子の反応性が熱力学的エネルギーだけでは決定されないことを示唆している。

ここで、観測された反応性電子は白金助触媒ではなく Ga_2O_3 半導体のギャップ内準位に捕捉された電子であることを改めて考える。これまでの研究では、貴金属助触媒は①プロトン還元サイトを提供し、②電子のため込み場として機能するため、光触媒による水素生成は助触媒の負荷により劇的に加速されると主張されている^[38,39]。実際、 $P_{\text{CH}_4} = 30 \text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ kPa}$ において、 $\text{Pt}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 試料の H_2 生成速度($\sim 20 \text{ } \mu\text{mol/h}$)は、 Ga_2O_3 ($\sim 1 \text{ } \mu\text{mol/h}$)よりも 20 倍以上高い値を示す。これは、白金助触媒が効率的なプロトン還元サイトを提供し、白金助触媒に捕捉された電子が水素発生反応 ($\text{H}^+ + e_{\text{Pt}} \rightarrow 1/2 \text{ H}_2$) に寄与していることを示している。この場合、なぜ Ga_2O_3 半導体に捕捉された電子が活性種として観測されたのかという疑問が残る。

この問いに答える鍵は、光触媒動作条件下で Ga_2O_3 半導体に過剰な活性電子種が存在することである。図 6_11 に示すように、水素生成速度が飽和する高 P_{CH_4} 条件下でも、活性電子種に由来する吸収帯は消失しない。これは、プロトンが活性電子種よりも先に完全に消費され、余剰の電子が Ga_2O_3 半導体に残存していることを示している。したがって、本反応系では Pt 助触媒の代わりに Ga_2O_3 半導体の活性トラップ準位が電子リザーバーとしての役割を担っていることがわかる。

特に Ga_2O_3 試料では、浅くトラップされた電子に由来する吸収帯が比較的高い強度で観測された (図 6_12)。これは、貴金属助触媒を担持せずとも十分な電荷分離が達成されていることを示しており、貴金属助触媒の役割とされている「電子のため込み場」としての寄与は実際には無視できる程度であることがわかる。

図 6_11d の活性電子に由来する IR スペクトルと水素生成速度の負の相関は、この活性準位のリザーバーとしての役割を仮定することで、以下の速度論モデル解析 (図 6_13) から合理的に導き出すことができる。



すなわち、(6.1)光励起により Ga_2O_3 中に電子と正孔(h)が生成され、一部の電子は直ちに $k_1^{(\text{ST})}$ の速度で浅く捕捉された準位に捕捉され、その一部は k_{-1} の速度で再結合して消滅する。(6.2) 浅く捕捉された電子は白金助触媒に移動し、一部は

逆方向に移動する。ただし、大部分の活性電子は白金に移動できず、半導体に残存しているとした。(6.3)白金助触媒上の電子が、プロトン速度定数 k_3 で還元し水素分子を生成する。特にメタンの光触媒水蒸気改質では、光誘起正孔によるメタンや水の酸化的活性化によって、このプロトンは生成する^[12]。

図 6_4c に示すように、水素の生成は時間に対して直線的であることから、光触媒反応は定常的に進行していると考えられる。したがって、各反応の実効的な速度 $R_1 = k_1^{(ST)} - k_{-1}[e_{ST}][h]$, R_2 , R_3 は全反応速度 $2R_{H_2} = k_3[H^+][e_{Pt}]$ にほぼ等しくなる。 $R_1 = k_1^{(ST)} - k_{-1}[e_{ST}][h] = 2R_{H_2}$ という式から、近似的に次の関係が導かれる。

$$[e_{ST}] \propto (k_1^{(ST)} - 2R_{H_2}). \quad (6.4)$$

したがって、 Ga_2O_3 表面で浅くトラップされた電子の密度 $[e_{ST}]$ は、水素生成速度 (R_{H_2}) と負の線形相関を示すことがわかる。図 6_11d に示すように、浅く捕捉された電子のバンド面積 ($S_{ST} \propto [e_{ST}]$) は式(6.4)でよくフィッティングされた。このことは、浅く捕捉された状態が活性電子種の実質的なリザーバーとして機能していることの合理性を示している。

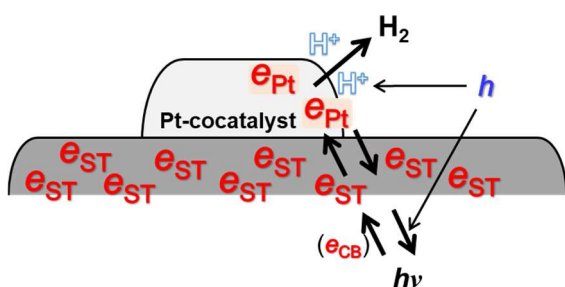


図 6_13 光触媒水素生成の反応スキーム。白金助触媒 (e_{Pt}) の電子容量は限られており、余剰な電子は Ga_2O_3 表面の浅いトラップ準位 (e_{ST}) に貯められる。

速度論解析における活性電子の生成レート ($k_1^{(ST)}$) と不活性電子の生成生成レート ($k_1^{(DT)}$) に基づいて、活性準位に捕捉される電子の割合を推定することができる。式(6.4)から $k_1^{(ST)}$ が $2R_{H_2}$ に等しいとき、反応性電子の密度 ($[e_{ST}]$) はゼロとなることがわかる。したがって、図 6_11d のフィッティングから、 $k_1^{(ST)}$ は約 130 $\mu\text{mol/h}$ と推定される。さらに、図 6_11d の S_{ST} と S_{DT} の縦軸切片 (R_{H_2} がゼロとなる点) に注目した。これらの電子のモル吸光係数が等しい場合、切片の値の比は次のように記述される。 $S_{ST}^{(0)}/S_{DT}^{(0)} = k_1^{(ST)}/k_1^{(DT)}$ 。実験的に観測された切片 ($S_{ST}^{(0)} \approx 6.2$, $S_{DT}^{(0)} \approx 8.3$) から、 $k_1^{(DT)}$ は約 170 $\mu\text{mol/h}$ と見積もられる。したがって、活性準位に捕捉される電子の割合 ($k_1^{(ST)}/(k_1^{(ST)} + k_1^{(DT)})$) は 43% と見積もられる。

この反応系での入射光子数から、光生成電子のほぼ全てがオペランド FT-IR 測定で観測された 2 つの準位のどちらかに捕捉されていることが以下のように示される。励起光の強度($\sim 90 \text{ mW/cm}^2$)と波長($\sim 250 \text{ nm}$)から入射光子数は約 $300 \mu\text{mol/h}$ と見積もられる。これは上で算出した浅く捕捉された電子と深く捕捉された電子の生成レートの和($k_1^{(\text{ST})} + k_1^{(\text{DT})} \approx 300 \mu\text{mol/h}$)にほぼ等しくなる。このことから、我々のオペランド FT-IR 測定は、動作条件下で光生成電子がトラップされた状態すべてを検出することに成功していることが明らかとなった。したがって、全光誘起電子の 43%が動作条件下で定常的に活性準位に捕捉されていることがわかる。フィッティングの結果から、この余剰電子を消費するだけのプロトンを用意できれば、光触媒性能は 2 倍以上に向上する (図 6_11d)。

余剰電子の有効利用($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{ H}_2$)を促進するためには、酸化過程の加速によるプロトン供給($\text{H}_2\text{O} + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$; $\text{CH}_4 + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}^+$)が不可欠である。一方で、現段階ではキャリアダイナミクスの最適化は必要ないとも言える。オペランド IR スペクトルと光触媒性能の相関から、ミリ秒以上の時間スケールでのキャリアダイナミクスは、もはや光触媒活性を支配していないことがわかったからである。このように、このオペランド手法を用いることで、様々な光触媒反応系において、キャリアダイナミクスと表面反応のどちらがボトルネックになっているかを判断し、光触媒活性をさらに向上させるために必要な指針を見出しながら、より高性能な触媒を開発することが可能になると考えられる。

6.5 結論と今後の展望

以上のことから、動作条件下で熱励起電子種に由来するバックグラウンドを低減することで、Pt/Ga₂O₃ 光触媒の水素発生反応に直接寄与する光誘起電子種を抽出することに成功した。水素発生速度と浅く捕獲された電子からのオペランド IR 信号の強度には負の相関があり、伝導帯下端から 0.26eV 程度下のギャップ内電子種が活性電子としてプロトンの水素に還元することがわかった。また、活性電子種の多くは Ga₂O₃ 表面に余剰電子として残存しており、この準位が白金助触媒の代わりに電子リザーバーとしての役割を担っていることも明らかになった。このように、このオペランド観測法は、活性電子種に関するミクロな知見を提供するだけでなく、高性能な光触媒反応システムを合理的に設計するための指針を与えるものでもある。

6.6 補遺

6.6.1 紫外光強度変調オペランドFT-IRスペクトルにおける振動ピークの帰属

図 6_11a に、Pt/Ga₂O₃ 光触媒で観測された吸光度変化スペクトルが示されている。1320 cm⁻¹ にメタンガスに由来する負のピークが観測された。紫外光照射時と非照射時ではメタン分圧が変化しないため、気体のメタン分子の IR 吸収シグナルは互いに打ち消し合うはずである。しかし、電子種に由来する広い吸収帯が重なるため、特にメタン分圧が高い条件では、メタンガスのピークが完全には打ち消されない。

1630 および 2700–3700 cm⁻¹ の負のバンドは、吸着水の振動に由来する。それぞれ、H–O–H 変角振動モードと O–H 伸縮振動モードである^[40,41]。これらの吸収帯は、すでに述べた通り、吸着水の熱脱離によるブリーチングと考えられる。高メタン分圧条件では、反応容器内のメタンガスが試料から反応容器外へと効率的に熱を移動させ、温度変化が抑制される。したがって、観測された水の振動ピークのメタン分圧依存性（図 6_14）は反応活性ではなく、わずかな試料加熱（<1 K）の違いに対応するものである。

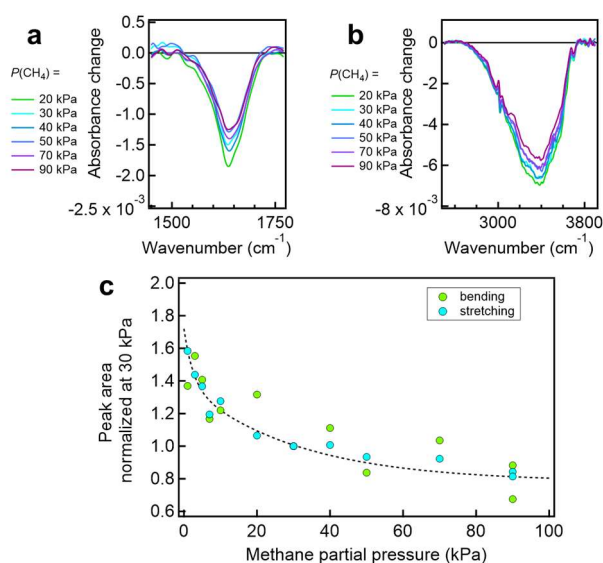


図 6_14 水蒸気分圧を 2 kPa に固定し、様々なメタン分圧で測定した Pt/Ga₂O₃ 光触媒の紫外光強度変調 IR 吸光度変化スペクトル ((a) H–O–H 変角振動モードと (b) O–H 伸縮振動モードの領域)。 (c) 吸着水に由来する振動ピーク面積のメタン分圧依存性。メタン分圧増加に伴う減少傾向は、メタンガスによる熱拡散に伴う試料加熱の抑制を反映している。

1970 cm^{-1} の正のピークと 2040 cm^{-1} の負のピークは、Pt 上に吸着した一酸化炭素の吸収に対応しており^[42]、これはメタンから二酸化炭素に転換される過程での反応中間体と考えるのが妥当である^[43]。この微分形のスペクトル形状は、光生成電子の捕捉により CO ピークが照射条件下でレッドシフトしていることを示唆している^[44]。また、ピーク面積の合計（正のピークと負のピークの面積の差）が負であることから、光触媒による CO の酸化 ($\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$) により CO が消費されることがわかる。実際、一酸化炭素の振動ピークに観測されたメタン分圧依存性（図 6_15）は、反応活性に相関している。したがって、これらの CO ピークは、触媒表面で光触媒反応が進行していることを示す証拠となる。

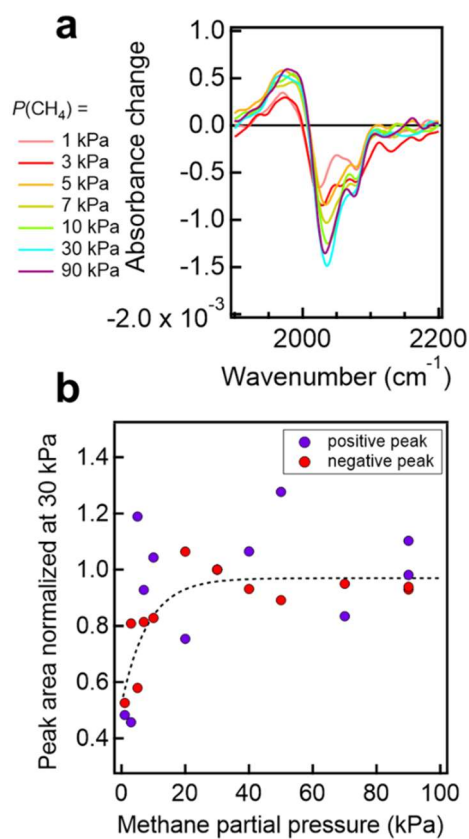


図 6_15 (a) 水蒸気分圧を 2 kPa に固定し、様々なメタン分圧で測定した Pt/Ga₂O₃ 光触媒の紫外光強度変調 IR 吸光度変化スペクトル (CO 伸縮モードの領域)。(b) 吸着 CO に由来する振動ピーク面積(絶対値)のメタン分圧依存性。この傾向は光触媒活性と正の相関があり、観測された CO がメタンから二酸化炭素へ転換していく上での反応中間体であることを示唆している。

6.6.2 電子種由来のスペクトルのフィッティング解析

紫外光強度変調オペランド FT-IR スペクトルで観測された電子種由来の吸光度変化は、以下の三成分の線形和としてフィッティングした。

$$I_{CB}(\tilde{\nu}) = a_0 \tilde{\nu}^{-1.5}, \quad (6.5)$$

$$I_{ST}(\tilde{\nu}) = a_1 \exp \left\{ - \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_1}{w_1} \right)^2 \right\}, \quad (6.6)$$

$$I_{DT}(\tilde{\nu}) = a_2 \exp \left\{ - \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_2}{w_2} \right)^2 \right\} + a_3 \exp \left\{ - \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_3}{w_3} \right)^2 \right\}. \quad (6.7)$$

ここで、($a_0 = 100 \text{ cm}^{-1.5}$, $\tilde{\nu}_2 = 3500 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_3 = 5000 \text{ cm}^{-1}$, $w_2 = 2000 \text{ cm}^{-1}$ and $w_3 = 1500 \text{ cm}^{-1}$) は固定パラメータ、($a_1, a_2, a_3, \tilde{\nu}_1$ and w_1) はフィッティングパラメータである。これらの成分は、それぞれ伝導帯に存在する自由電子，浅い準位に捕捉された電子(ST 電子)，より深い準位に捕捉された電子(DT 電子)にそれぞれ帰属される^[18,24,33]。ST 電子の捕捉エネルギーを表すパラメータ $\tilde{\nu}_1$ は、 $2090\text{--}2140 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 0.26 \text{ eV}$)とフィッティングされた。このことから，ST 電子は伝導帯下端より 0.26 eV 低い in-gap state に捕捉されていることがわかる (図 6_16)。 $I_{DT}(\tilde{\nu})$ のピーク波数は DT 電子の捕捉エネルギーを表し，この値はフィッティングにより $3620\text{--}4870 \text{ cm}^{-1}$ ($0.45\text{--}0.60 \text{ eV}$)と見積もられた。したがって，DT 電子は伝導帯下端より $0.45\text{--}0.60 \text{ eV}$ 下の in-gap state に捕捉されていることがわかる (図 6_16)。

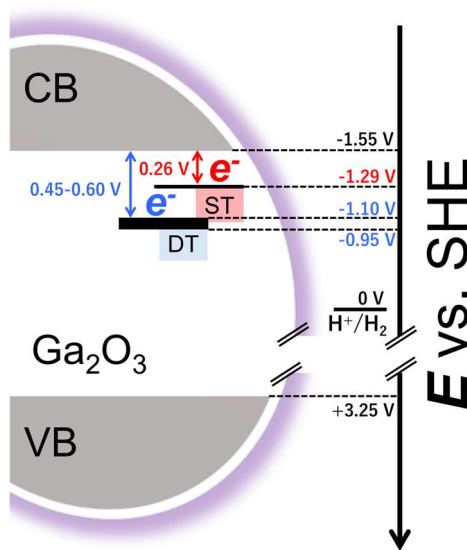
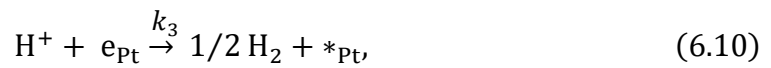


図 6_16 Ga₂O₃ 光触媒において電子が捕捉される準位のエネルギー概略図。

また、Ga₂O₃ の CB 下端は標準水素電極(SHE)に対して-1.55 V に存在するので^[37]、ST 準位は SHE に対して-1.29 V、DT 準位は SHE に対して約-1 V に存在することがわかる。これらの状態は共に、プロトン還元して水素分子を生成する ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2, 0 \text{ V vs. SHE}$) のに十分なエネルギーを有する。しかし、本研究では、DT 電子が水素生成に寄与しないことが示された。このことは、トラップされた準位のエネルギーのみに基づく従来の考え方では、電子の活性を議論できないことを示している。なお、Ga₂O₃ の CB 下端は、粒子の形状やサイズによって $\pm 0.5 \text{ V}$ 程度シフトする可能性がある。本研究で観測された DT 準位は、このようなシフトを考慮しても十分に水素還元を誘起するようなエネルギーを有している。

6.6.3 電子種の密度と水素生成速度との相関の導出

本反応系では、以下のステップを経て水素が生成される。(i) 光励起により Ga₂O₃ 中に電子と正孔が生成し、電子の一部は直ちに反応活性な ST 準位に捕捉される。これらのキャリアの一部は再結合により消滅する。(ii) ST 準位に捕捉された電子 (e_{ST}) は、逆過程を伴いながら白金助触媒に移動する。(iii) 白金助触媒中の電子 (e_{Pt}) がプロトン還元し、水素分子を発生させる。(iv) ただし、このプロトンは、正孔が駆動するメタンや水の酸化的活性化により供給される。



ここで、Pt 助触媒の電子捕獲能力の上限 ($\text{e}_{\text{Pt}}^{(\text{max})} = [\text{e}_{\text{Pt}}] + [*_{\text{Pt}}]$) を仮定した。酸化反応の速度定数はメタン分圧などの反応条件に依存する^[45]。このようなメタン分圧に応じて変化するパラメータを明示するために、 $\overline{k_4}$ のように上付き線を使用した。

反応(i)–(iii)の正味の反応速度は以下のように表される。

$$R_1 = k_1^{(ST)} - k_{-1}[e_{ST}][h], \quad (6.12)$$

$$R_2 = k_2(e_{Pt}^{(max)} - [e_{Pt}])([e_{ST}] - k_{-2}[e_{Pt}]), \quad (6.13)$$

$$R_3 = k_3[H^+][e_{Pt}]. \quad (6.14)$$

時間と共に水素が直線的に発生することから、光触媒反応は以下のように定常的に進行していると考えられる。

$$R_1 = R_2 = R_3 = 2R_{H_2}. \quad (6.15)$$

ここで、水素生成速度 (R_{H_2}) は、式(6.10)から $0.5k_3[H^+][e_{Pt}]$ と見積もられる。式(6.12)および(6.15)から、浅い準位に捕捉された電子の密度と水素生成速度の間に以下の関係があることが導かれる。

$$k_1^{(ST)} - k_{-1}[e_{ST}][h] = 2R_{H_2}, \quad (6.16)$$

$$[e_{ST}] = \frac{k_1^{(ST)} - 2R_{H_2}}{k_{-1}[h]}. \quad (6.17)$$

光触媒反応系では、水素生成に関与するこれらの電子に加え、以下のように生成される非反応性の深い準位の捕捉電子 (e_{DT}) および熱誘起電子 (e_T) が存在する。



これら不活性電子のレート式は以下のように書ける。

$$[e_{DT}] = k_1^{(DT)} - k_{-1}[e_{DT}][h], \quad (6.20)$$

$$[e_T] = k_1^{(T)} - k_{-1}[e_T][h]. \quad (6.21)$$

定常状態では、これら時間微分項はゼロとみなせるため、これら電子種の密度は正孔密度を用いて書くことができる。

$$0 = k_1^{(DT)} - k_{-1}[e_{DT}][h], \quad (6.22)$$

$$[e_{DT}] = \frac{k_1^{(DT)}}{k_{-1}[h]}. \quad (6.23)$$

$$0 = k_1^{(T)} - k_{-1}[e_T][h], \quad (6.24)$$

$$[e_T] = \frac{k_1^{(T)}}{k_{-1}[h]}. \quad (6.25)$$

ここで、式(6.13), (6.14), (6.15)から、Pt 助触媒に捕捉された電子の密度は以下のように書ける。

$$k_2(e_{Pt}^{(max)} - [e_{Pt}])[e_{ST}] - k_{-2}[e_{Pt}] = k_3[H^+][e_{Pt}], \quad (6.26)$$

$$[e_{Pt}] = \frac{k_2 e_{Pt}^{(max)} [e_{ST}]}{k_2 [e_{ST}] + k_{-2} + k_4 [H^+]}. \quad (6.27)$$

オペランド FT-IR 測定から、 e_{Pt} の密度は e_{ST} , e_{DT} , e_T の密度に比べて極めて低いことが示唆された。したがって、電荷保存の式 ($[e_{ST}] + [e_{DT}] + [e_T] + [e_{Pt}] = [h]$) から、次の式が導かれる。

$$[e_{ST}] + [e_{DT}] + [e_T] \approx [h], \quad (6.28)$$

$$\frac{k_1^{(ST)} - 2R_{H_2}}{k_{-1}[h]} + \frac{k_1^{(DT)}}{k_{-1}[h]} + \frac{k_1^{(T)}}{k_{-1}[h]} \approx [h]. \quad (6.29)$$

したがって、正孔密度($[h]$)と水素生成速度(R_{H_2})の間の相関は以下のように記述できる。

$$[h] = \sqrt{\frac{k_1^{(ST)} + k_1^{(DT)} + k_1^{(T)} - 2R_{H_2}}{k_{-1}}}. \quad (6.30)$$

本研究で取り扱った反応系では、入射光子数 ($\approx k_1^{(ST)} + k_1^{(DT)}$) は約 5×10^{16} photons s^{-1} , 最大の水素生成速度 (R_{H_2}) は約 $4 \times 10^{15} s^{-1}$ であった。すなわち、($k_1^{(ST)} + k_1^{(DT)} \gg R_{H_2}$) という関係が成り立つため、この正孔密度($[h]$)はより単純に以下のように書くことができる。

$$[h] = \sqrt{\frac{k_1^{(ST)} + k_1^{(DT)} + k_1^{(T)}}{k_{-1}}}. \quad (6.31)$$

式(6.17), (6.23), (6.25), (6.27)から、各電子の密度と水素生成速度との間の相関関係は以下のように導かれる。

$$[e_{ST}] = \frac{k_1^{(ST)} - 2R_{H_2}}{\sqrt{k_{-1}(k_1^{(ST)} + k_1^{(DT)} + k_1^{(T)})}} \propto (k_1^{(ST)} - 2R_{H_2}), \quad (6.32)$$

$$[e_{DT}] = \frac{k_1^{(DT)}}{\sqrt{k_{-1}(k_1^{(ST)} + k_1^{(DT)} + k_1^{(T)})}} = \text{const.}, \quad (6.33)$$

$$[e_T] = \frac{k_1^{(T)}}{\sqrt{k_{-1}(k_1^{(ST)} + k_1^{(DT)} + k_1^{(T)})}} = \text{const.}, \quad (6.34)$$

$$[e_{Pt}] = \frac{k_2 e_{Pt}^{(max)} (k_1^{(ST)} - 2R_{H_2})}{k_2 (k_1^{(ST)} - 2R_{H_2}) + (k_{-2} + k_4 [H^+]) \sqrt{k_{-1}(k_1^{(ST)} + k_1^{(DT)} + k_1^{(T)})}}. \quad (6.35)$$

したがって、活性電子の密度は水素生成速度と線形な負の相関を持ち、非反応性電子の密度はほとんど相関を持たない。式(6.35)は複雑であるため、次節で Pt 電子の密度と水素生成速度の相関について別途考察する。

6.6.4 Pt助触媒に捕捉された電子の密度と水素生成速度との相関

前節で述べた通り、Pt 助触媒に捕捉された電子の密度は以下のように書ける。

$$[e_{Pt}] = \frac{k_2 e_{Pt}^{(max)} [e_{ST}]}{k_2 [e_{ST}] + k_{-2} + k_4 [H^+]}. \quad (6.36)$$

一般に酸化還元反応の時間スケールは、電子移動の時間スケールより十分遅い^[23,46]。よって、分母の $k_4 [H^+]$ の項は電子移動他の項よりはるかに小さいと考えられる ($k_4 [H^+] \ll k_2 [e_{ST}] + k_{-2}$)。したがって、

$$[e_{Pt}] \approx \frac{k_2 e_{Pt}^{(max)} [e_{ST}]}{k_2 [e_{ST}] + k_{-2}} = e_{Pt}^{(max)} \left(1 + \frac{k_{-2}}{k_2 [e_{ST}]} \right)^{-1}. \quad (6.37)$$

式(6.32)から、

$$[e_{\text{Pt}}] = e_{\text{Pt}}^{(\text{max})} \left\{ 1 + \frac{k_{-2}}{k_2} \frac{\sqrt{k_{-1}(k_1^{(\text{ST})} + k_1^{(\text{DT})} + k_1^{(\text{T})})}}{k_1^{(\text{ST})} - 2R_{\text{H}_2}} \right\}^{-1}. \quad (6.38)$$

したがって、Pt 電子の密度は水素生成速度と負の相関を持つ。ここで、Pt 助触媒を担持することで水素生成速度が大幅に向上するが、これは Ga_2O_3 から Pt への電子移動が、逆方向の移動よりはるかに速い($k_2 \gg k_{-2}$)ことを示唆している。したがって、式(6.38)の分数部分は 1 より十分小さくなる。すなわち、

$$[e_{\text{Pt}}] \approx e_{\text{Pt}}^{(\text{max})}. \quad (6.39)$$

このとき、水素生成速度は、

$$R_{\text{H}_2} = 0.5k_3[\text{H}^+][e_{\text{Pt}}] \approx 0.5k_3[\text{H}^+]e_{\text{Pt}}^{(\text{max})}. \quad (6.40)$$

すなわち、水素生成速度は Pt 表面のプロトン密度に比例する。したがって、光触媒による水素生成の効率を高めるためには、プロトン密度の増大が必要となる。

6.6.5 電子密度と水素生成速度との相関のフィッティング解析

前節で述べた通り、 e_{ST} および e_{DT} の密度は以下のように書ける。

$$[e_{\text{ST}}] = \frac{k_1^{(\text{ST})} - 2R_{\text{H}_2}}{\sqrt{k_{-1}(k_1^{(\text{ST})} + k_1^{(\text{DT})} + k_1^{(\text{T})})}} = \alpha(k_1^{(\text{ST})} - 2R_{\text{H}_2}), \quad (6.41)$$

$$[e_{\text{DT}}] = \frac{k_1^{(\text{DT})}}{\sqrt{k_{-1}(k_1^{(\text{ST})} + k_1^{(\text{DT})} + k_1^{(\text{T})})}} = \alpha k_1^{(\text{DT})}, \quad (6.42)$$

$$\alpha \equiv \frac{1}{\sqrt{k_{-1}(k_1^{(\text{ST})} + k_1^{(\text{DT})} + k_1^{(\text{T})})}}. \quad (6.43)$$

これらの電子のモル吸光係数が同じである場合、吸収帯の面積は、それぞれ以下のように書ける。

$$S_{ST} = \varepsilon[e_{ST}] = \alpha\varepsilon(k_1^{(ST)} - 2R_{H_2}), \quad (6.44)$$

$$S_{DT} = \varepsilon[e_{DT}] = \alpha\varepsilon k_1^{(DT)}, \quad (6.45)$$

ただし、 ε は単位電子密度当たりの吸収強度である。観測された相関は、これらの式(6.44), (6.45)を用いて、以下のようによくフィッティングできた。

$$S_{ST}/[\text{abs}] \text{ cm}^{-1} = 6.2 - 0.096 \left(R_{H_2} / \mu\text{mol h}^{-1} \right), \quad (6.46)$$

$$S_{DT}/[\text{abs}] \text{ cm}^{-1} = 8.3. \quad (6.47)$$

すなわち、

$$S_{ST} = 0.048[\text{abs}] \text{ cm}^{-1} (\mu\text{mol h}^{-1})^{-1} (130 \mu\text{mol h}^{-1} - 2R_{H_2}), \quad (6.48)$$

$$S_{DT} = 0.048[\text{abs}] \text{ cm}^{-1} (\mu\text{mol h}^{-1})^{-1} \times 170 \mu\text{mol h}^{-1}. \quad (6.49)$$

したがって、フィッティングパラメータは以下のように算出された。

$$\alpha\varepsilon = 0.048[\text{abs}] \text{ cm}^{-1} (\mu\text{mol h}^{-1})^{-1}, \quad (6.50)$$

$$k_1^{(ST)} = 130 \mu\text{mol h}^{-1}, \quad (6.51)$$

$$k_1^{(DT)} = 170 \mu\text{mol h}^{-1}. \quad (6.52)$$

フィッティングパラメータ $k_1^{(ST)}, k_1^{(DT)}$ は、各切片の値を利用して、次のように導出することも可能である。式(6.44)から、 $k_1^{(ST)} = 2R_{H_2}$ のとき、 S_{ST} はゼロとなる。フィッティング結果である式(6.46)から、 R_{H_2} が $6.2/0.096 \mu\text{mol/h} = 65 \mu\text{mol/h}$ のとき、 S_{ST} がゼロとなることがわかる。よって、 $k_1^{(ST)}$ は 2 倍の $130 \mu\text{mol/h}$ と算出できる。

ところで、式(6.44), (6.45)より、 R_{H_2} がゼロのとき、 S_{ST} や S_{DT} は以下のように書ける。

$$S_{ST}^{(0)} = \alpha\varepsilon k_1^{(ST)}, \quad (6.53)$$

$$S_{DT}^{(0)} = \alpha\varepsilon k_1^{(DT)}. \quad (6.54)$$

よって、これら切片の値の比は以下のように書ける。

$$\frac{S_{ST}^{(0)}}{S_{DT}^{(0)}} = \frac{\alpha\varepsilon k_1^{(ST)}}{\alpha\varepsilon k_1^{(DT)}} = \frac{k_1^{(ST)}}{k_1^{(DT)}}. \quad (6.55)$$

フィッティング結果である式(6.46), (6.47)から、 $S_{ST}^{(0)} / S_{DT}^{(0)} = 6.2/8.3$ となる。したがって、 $k_1^{(DT)} = k_1^{(ST)} \times (S_{ST}^{(0)} / S_{DT}^{(0)})^{-1} = 130 \mu\text{mol/h} \times 8.3/6.2 = 170 \mu\text{mol/h}$ と求められる。

6.7 第6章の参考文献

- [1] Chaubey, R., Sahu, S., James, O. O. & Maity, S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **23**, 443-462 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.019>
- [2] Navarro, R. M., Peña, M. A. & Fierro, J. L. G. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chemical Reviews* **107**, 3952-3991 (2007). <https://doi.org/10.1021/cr0501994>
- [3] Meng, X. *et al.* Direct Methane Conversion under Mild Condition by Thermo-, Electro-, or Photocatalysis. *Chem* **5**, 2296-2325 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.008>
- [4] Lee, J., Cho, H., Kim, M., Hall, S. & Moon, I. Double-Tube Reactor Design and Process Optimization for On-Site Steam Methane Reforming Processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **59**, 18028-18038 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02875>
- [5] Kudo, A. & Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews* **38**, 253-278 (2009). <https://doi.org/10.1039/b800489g>
- [6] Wang, Z., Li, C. & Domen, K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting. *Chemical Society Reviews* **48**, 2109-2125 (2019). <https://doi.org/10.1039/c8cs00542g>
- [7] Hisai, Y. *et al.* Enhanced activity of catalysts on substrates with surface protonic current in an electrical field – a review. *Chemical Communications* **57**, 5737-5749 (2021). <https://doi.org/10.1039/d1cc01551f>
- [8] Song, H., Luo, S., Huang, H., Deng, B. & Ye, J. Solar-Driven Hydrogen Production: Recent Advances, Challenges, and Future Perspectives. *ACS Energy Letters* **7**, 1043-1065 (2022). <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.1c02591>
- [9] Yuliati, L. & Yoshida, H. Photocatalytic conversion of methane. *Chemical Society Reviews* **37**, 1592-1602 (2008). <https://doi.org/10.1039/b710575b>
- [10] Shimura, K., Yoshida, T. & Yoshida, H. Photocatalytic Activation of Water and Methane over Modified Gallium Oxide for Hydrogen Production. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 11466-11474 (2010). <https://doi.org/10.1021/jp1012126>

- [11] Amano, F., Akamoto, C., Ishimaru, M., Inagaki, S. & Yoshida, H. Pressure-induced dehydrogenative coupling of methane to ethane by platinum-loaded gallium oxide photocatalyst. *Chemical Communications* **56**, 6348-6351 (2020). <https://doi.org/10.1039/D0CC01730B>
- [12] Sato, H. *et al.* *Critical impacts of interfacial water on the photocatalytic C–H conversion of methane* (American Chemical Society (ACS), ChemRxiv, 2022).
- [13] Tamaki, Y., Hara, K., Katoh, R., Tachiya, M. & Furube, A. Femtosecond Visible-to-IR Spectroscopy of TiO₂ Nanocrystalline Films: Elucidation of the Electron Mobility before Deep Trapping. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 11741-11746 (2009). <https://doi.org/10.1021/jp901833j>
- [14] Tamaki, Y. *et al.* Dynamics of efficient electron–hole separation in TiO₂ nanoparticles revealed by femtosecond transient absorption spectroscopy under the weak-excitation condition. *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 1453-1460 (2007). <https://doi.org/10.1039/B617552J>
- [15] Yoshida, H. *et al.* Hydrogen Production from Methane and Water on Platinum Loaded Titanium Oxide Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 5542-5551 (2008). <https://doi.org/10.1021/jp077314u>
- [16] Nitta, A., Takase, M., Takashima, M., Murakami, N. & Ohtani, B. A fingerprint of metal-oxide powders: Energy-resolved distribution of electron traps. *Chemical Communications* **52**, 12096-12099 (2016). <https://doi.org/10.1039/c6cc04999k>
- [17] Nitta, A., Takashima, M., Takase, M. & Ohtani, B. Identification and characterization of titania photocatalyst powders using their energy-resolved distribution of electron traps as a fingerprint. *Catalysis Today* **321-322**, 2-8 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.12.020>
- [18] Yamakata, A., Ishibashi, T. A. & Onishi, H. Time-resolved infrared absorption spectroscopy of photogenerated electrons in platinized TiO₂ particles. *Chemical Physics Letters* **333**, 271-277 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)01374-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01374-9)
- [19] Vequizo, J. J. M. *et al.* Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on Brookite TiO₂ Powders: Comparison with Anatase and Rutile TiO₂ Powders. *ACS Catalysis* **7**, 2644-2651 (2017). <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00131>
- [20] Iwata, K. *et al.* Carrier Dynamics in TiO₂ and Pt/TiO₂ Powders Observed by Femtosecond Time-Resolved Near-Infrared Spectroscopy at a Spectral Region of 0.9–1.5 μm with the Direct Absorption Method. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 20233-20239 (2004). <https://doi.org/10.1021/jp047531k>
- [21] Skinner, D. E., Colombo, D. P., Cavaleri, J. J. & Bowman, R. M. Femtosecond Investigation of Electron Trapping in Semiconductor Nanoclusters. *The Journal*

- of *Physical Chemistry* **99**, 7853-7856 (1995).
<https://doi.org/10.1021/j100020a003>
- [22] Yabuta, M. *et al.* Effects of Cocatalyst on Carrier Dynamics of a Titanate Photocatalyst with Layered Perovskite Structure. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 10972-10979 (2014). <https://doi.org/10.1021/jp502775y>
- [23] Takanabe, K. Addressing fundamental experimental aspects of photocatalysis studies. *Journal of Catalysis* **370**, 480-484 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.10.006>
- [24] Yamakata, A. *et al.* Core-Shell Double Doping of Zn and Ca on β -Ga₂O₃ Photocatalysts for Remarkable Water Splitting. *ACS Catalysis* **11**, 1911-1919 (2021). <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05104>
- [25] Miao, T. J. *et al.* In Situ Investigation of Charge Performance in Anatase TiO₂ Powder for Methane Conversion by Vis-NIR Spectroscopy. *ACS Catalysis* **11**, 8226-8238 (2021). <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01998>
- [26] Fu, Z., Hirai, T. & Onishi, H. Long-Life Electrons in Metal-Doped Alkali-Metal Tantalate Photocatalysts Excited under Water. *The Journal of Physical Chemistry C* **125**, 26398-26405 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06618>
- [27] Litke, A. *et al.* Role of Adsorbed Water on Charge Carrier Dynamics in Photoexcited TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 7514-7524 (2017).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00472>
- [28] Litke, A., Hensen, E. J. M. & Hofmann, J. P. Role of Dissociatively Adsorbed Water on the Formation of Shallow Trapped Electrons in TiO₂ Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 10153-10162 (2017).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01151>
- [29] Savory, D. M. & McQuillan, A. J. IR Spectroscopic Behavior of Polaronic Trapped Electrons in TiO₂ under Aqueous Photocatalytic Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 13680-13692 (2014).
<https://doi.org/10.1021/jp503478c>
- [30] Sato, H. & Sugimoto, T. Operando FT-IR Spectroscopy of Steam-methane-reforming Photocatalyst under Irradiation of Intensity Modulated UV Light. *Vacuum and Surface Science* **63**, 476-481 (2020).
<https://doi.org/10.1380/vss.63.476>
- [31] Miao, T. J. & Tang, J. Characterization of charge carrier behavior in photocatalysis using transient absorption spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics* **152**, 194201-194201 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0008537>
- [32] Knowles, K. E., Koch, M. D. & Shelton, J. L. Three applications of ultrafast transient absorption spectroscopy of semiconductor thin films:

- Spectroelectrochemistry, microscopy, and identification of thermal contributions. *Journal of Materials Chemistry C* **6**, 11853-11867 (2018). <https://doi.org/10.1039/c8tc02977f>
- [33] Pankove, J. I. *Optical Processes in Semiconductors*. (Dover, 1971).
- [34] Irmscher, K., Galazka, Z., Pietsch, M., Uecker, R. & Fornari, R. Electrical properties of β -Ga₂O₃ single crystals grown by the Czochralski method. *Journal of Applied Physics* **110**, 063720-063720 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3642962>
- [35] Zhang, Z., Farzana, E., Arehart, A. R. & Ringel, S. A. Deep level defects throughout the bandgap of (010) β -Ga₂O₃ detected by optically and thermally stimulated defect spectroscopy. *Applied Physics Letters* **108**, 052105 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4941429>
- [36] Deák, P. *et al.* Choosing the correct hybrid for defect calculations: A case study on intrinsic carrier trapping in β -Ga₂O₃. *Physical Review B* **95**, 075208-075208 (2017). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.075208>
- [37] Yong, X. & Schoonen, M. A. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist* **85**, 543-556 (2000). <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>
- [38] Yang, J., Wang, D., Han, H. & Li, C. Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. *Accounts of Chemical Research* **46**, 1900-1909 (2013). <https://doi.org/10.1021/ar300227e>
- [39] Meng, A., Zhang, L., Cheng, B. & Yu, J. Dual Cocatalysts in TiO₂ Photocatalysis. *Advanced Materials*, 1807660 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201807660>
- [40] Shirai, K. *et al.* Water-Assisted Hole Trapping at the Highly Curved Surface of Nano-TiO₂ Photocatalyst. *Journal of the American Chemical Society* **140**, 1415-1422 (2018). <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11061>
- [41] Shirai, K. *et al.* Effect of water adsorption on carrier trapping dynamics at the surface of anatase TiO₂ nanoparticles. *Nano Letters* **16**, 1323-1327 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04724>
- [42] Aleksandrov, H. A., Neyman, K. M., Hadjiivanov, K. I. & Vayssilov, G. N. Can the state of platinum species be unambiguously determined by the stretching frequency of an adsorbed CO probe molecule? *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 22108-22121 (2016). <https://doi.org/10.1039/c6cp03988j>
- [43] Psfogiannakis, G., St-Amant, A. & Ternan, M. Methane oxidation mechanism on Pt(111): A cluster model DFT study. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 24593-24605 (2006). <https://doi.org/10.1021/jp061559>

- [44] Yoshida, M. *et al.* ATR-SEIRAS investigation of the fermi level of Pt cocatalyst on a GaN photocatalyst for hydrogen evolution under irradiation. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 13218-13219 (2009). <https://doi.org/10.1021/ja904991p>
- [45] Sato, H. *et al.* Critical impacts of interfacial water on C–H activation in photocatalytic methane conversion. *Communications Chemistry* **6** (2023). <https://doi.org/10.1038/s42004-022-00803-3>
- [46] Qian, R. *et al.* Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview. *Catalysis Today* **335**, 78-90 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.053>

第7章

総括

以上のように，メタンの光触媒水蒸気改質反応における微視的な酸化還元反応機構を包括的に明らかにしてきた。酸化側（メタンの活性化）では，界面水種が正孔種としての役割を担っている。還元側（水素生成）では、 Ga_2O_3 の伝導帯下端より 0.26 eV 低いギャップ状態に浅くトラップされた電子が反応性電子種として作用する。最適な光触媒システムを設計し，光触媒性能を向上させるためには，活性種が存在する場所を空間的に特定することも必要である。この課題に取り組むため，オペランド分光法の手法を顕微測定に拡張することを今後の課題としたい。

謝辞

本研究を進めるにあたって、多くの方々にお世話になりました。ここで簡単ではありますが、感謝の意を記します。

櫻井敦助教には、日頃より研究に関する助言をしていただき、たいへん励みになりました。また、実験においては、ひとつひとつの作業を丁寧におこなう姿勢に、たいへん感銘を受けました。本当にありがとうございました。

斎藤晃博士研究員には、触媒研究者の先輩として大変お世話になりました。研究内容から論文執筆まで、研究の最も基礎となる部分について、何度も助言いただき、ディスカッションをさせていただきました。本当にありがとうございました。

杉本敏樹准教授には、日頃よりたいへんお世話になりました。特に実験結果の解釈に関して、長時間にわたってディスカッションをしていただきました。実験装置の立ち上げ（引っ越し）・改良や、AFM装置の選定・デモ測定など、多くの貴重な経験をさせていただきました。本当にありがとうございました。

筑波大学の武安光太郎助教には、私がまだ研究活動に不慣れだった学部4回生の頃に、基本的な実験技術から研究に対する向き合い方まで、非常に多くのことを丁寧に教えていただきました。本当にありがとうございました。

物質・材料研究機構の石川敦之主任研究員には、MD計算を行っていただきました。こちらの実験結果と照らし合わせながら、何度もディスカッションさせていただきました。本当にありがとうございました。

分子科学研究所でともに研究をおこなった加藤史明さん、東泰佑さん、林仲秋君をはじめ、杉本グループのメンバーには、本当にお世話になりました。日頃から研究に関することに限らず、さまざまな相談にのっていただき、精神面も含めて多くの面で助けられました。本当にありがとうございました。

京都大学の松本吉泰名誉教授、渡邊一也教授には、私が分子研での委託研究をはじめから、客観的な視点から様々なご指摘をいただき、たいへん参考にな

りました。測定の結果を客観的に見つめなおす重要性を改めて認識することができました。本当にありがとうございました。

京都大学の吉田寿雄教授および山本旭助教授には、光触媒試料の合成や、学会発表に向けてのディスカッション等で、たいへんお世話になりました。本当にありがとうございました。

分子科学研究所機器センターの湊丈俊主任研究員、石山修研究員には、SPMおよびSEM・EDXの測定法についてご指導いただきました。本当にありがとうございました。

名古屋大学の斎藤進教授、東京大学の羽馬哲也准教授、兵庫県立大学の相賀則宏助教には、有意義な議論をしていただきました。本当にありがとうございました。

最後に、大学院にまで通わせていただき、不自由がないように常にご配慮くださった両親に感謝いたします。本当にありがとうございました。

業績リスト

投稿論文

1. Fumiaki Amano, Hyosuke Mukohara, Hiroki Sato, Chihiro Tateishi, **Hiromasa Sato** and Toshiki Sugimoto "Vapor-fed photoelectrolysis of water at 0.3 V using gas-diffusion photoanodes of SrTiO₃ layers" *Sustain. Energy Fuels*, **4**, 1443-1453 (2020).
2. **Hiromasa Sato** and Toshiki Sugimoto "Operando FT-IR spectroscopy of steam-methane-reforming photocatalyst under irradiation of intensity modulated UV light" *Vac. Surf. Sci.*, **63**, 476-481 (2020).
3. **Hiromasa Sato**, Atsushi Ishikawa, Hikaru Saito, Taisuke Higashi, Kotaro Takeyasu and Toshiki Sugimoto "Critical impacts of interfacial water on C–H activation in photocatalytic methane conversion", *Commun. Chem.*, **6**, 8 (2023).
4. Hikaru Saito, **Hiromasa Sato**, Taisuke Higashi and Toshiki Sugimoto "Beyond reduction cocatalysts: critical role of metal cocatalysts in photocatalytic oxidation of methane with water" *ChemRxiv* DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-632qh, submitted.

学会発表（国際学会）

1. **Hiromasa Sato** and Toshiki Sugimoto "Elucidation of Reactive Electrons in Photocatalytic Steam-methane Reforming by Operando IR Spectroscopy Synchronized with Chopped Illumination" The 9th International Symposium on Surface Science, Oral (01pD-4), On-line, December 1st, 2021.
2. Zhongqiu Lin, **Hiromasa Sato**, Hikaru Saito and Toshiki Sugimoto "Impact of Hydrogen Bond Network of Interfacial Water on a Photocatalytic Activity of Pt-loaded TiO₂ for Water Splitting" The 22nd international vacuum congress, Poster (wed-PO1C-22), Sapporo Convention Center, September 14th, 2022.

学会発表（国内学会）

1. 佐藤宏祐, 加藤史明, 櫻井敦教, 山本旭, 吉田寿雄, 杉本敏樹, 「紫外光強度変調 FT-IR 分光による光触媒的メタン水蒸気改質反応のオペランド観測」, 第 38 回光がかかわる触媒化学シンポジウム, ポスター発表(P01), トヨタ産業技術記念館, 2019 年 6 月 21 日.
2. 佐藤宏祐, 加藤史明, 櫻井敦教, 山本旭, 吉田寿雄, 杉本敏樹, 「光触媒的メタン水蒸気改質反応の紫外光強度変調オペランド FT-IR 分光」, 2019 年日本表面真空学会学術講演会, ポスター発表 (2P36S), つくば国際会議場, 2019 年 10 月 29 日.
3. 佐藤宏祐, 加藤史明, 櫻井敦教, 山本旭, 吉田寿雄, 杉本敏樹, 「Ga₂O₃ 光触媒によるメタン水蒸気改質反応のオペランド分光」, 第 2 回日本表面真空学会若手部会研究会 放射光学会若手有志研究会, ポスター発表 (P11), 物質・材料研究機構, 2019 年 10 月 31 日.
4. 斎藤晃, 佐藤宏祐, 東泰佑, 杉本敏樹, 「メタン水蒸気改質光触媒における反応選択性の助触媒効果」, 第 15 回分子科学討論会, 口頭発表 (1D05), オンライン開催, 2021 年 9 月 18 日.
5. 佐藤宏祐, 杉本敏樹, 「励起光強度変調オペランド赤外分光による光触媒メタン水蒸気改質反応の活性電子種の計測」, 第 15 回分子科学討論会, 口頭発表 (1D06), オンライン開催, 2021 年 9 月 18 日.
6. 斎藤晃, 佐藤宏祐, 東泰佑, 杉本敏樹, 「光触媒メタン酸化反応における金属助触媒の役割」, 表面・界面スペクトロスコーピー2021, 口頭発表 (1O01), オンライン開催, 2021 年 12 月 10 日.
7. 佐藤宏祐, 斎藤晃, 杉本敏樹, 「白金担持 Ga₂O₃微粒子表面で誘起される光触媒メタン転換反応のオペランド赤外分光観測」, 表面・界面スペクトロスコーピー2021, ポスター発表 (P14), オンライン開催, 2021 年 12 月 10 日.
8. 林仲秋, 佐藤宏祐, 斎藤晃, 杉本敏樹, 「Pt 担持 TiO₂微粒子光触媒による水分解反応の水蒸気圧力依存性」, 表面・界面スペクトロスコーピー2021, ポスター発表 (P19), オンライン開催, 2021 年 12 月 10 日.
9. 林仲秋, 佐藤宏祐, 斎藤晃, 杉本敏樹, 「水蒸気雰囲気下における水分解光触媒の高活性化」, 第 16 回分子科学討論会, 口頭発表 (2B17), 慶應義塾大学矢上キャンパス, 2022 年 9 月 20 日.
10. 佐藤宏祐, 杉本敏樹, 「励起サイクル同期オペランド赤外分光法を用いた光触媒水素生成を担う活性電子の同定」, 第 16 回分子科学討論会, 口頭発表 (4B10), 慶應義塾大学矢上キャンパス, 2022 年 9 月 22 日.
11. 斎藤晃, 佐藤宏祐, 東泰佑, 杉本敏樹, 「メタン添加による Pt/Ga₂O₃ 光触媒の水分解活性の向上効果」, 表面・界面スペクトロスコーピー2022, ポスター発表 (P014), 岡崎コン

ファレンスセンター，2022 年 12 月 9 日.

12. 佐藤宏祐，杉本敏樹，「ミリ秒励起変調オペランド赤外分光による光触媒活性電子種の同定」，表面・界面スペクトロスコピー2022，ポスター発表 (P016)，岡崎コンファレンスセンター，2022 年 12 月 9 日.

受賞

1. 表面・界面スペクトロスコピー2021 ポスター賞，「白金担持 Ga_2O_3 微粒子表面で誘起される光触媒メタン転換反応のオペランド赤外分光観測」
2. 総合研究大学院大学 物理科学研究科長賞