



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Decomposition of Water by Combining Two Photosystems Composed of Semiconductor Particles and Redox Couples                                      |
| Author(s)    | 藤原, 寛   |
| Citation     | 大阪大学, 2000, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/42199">https://hdl.handle.net/11094/42199</a>   |
| rights       |   |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

|            |  |
|------------|--|
| 氏名         | 藤原 寛   |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(工学)   |
| 学位記番号      | 第15504号  |
| 学位授与年月日    | 平成12年3月24日   |
| 学位授与の要件    | 学位規則第4条第1項該当<br>基礎工学研究科化学系専攻   |
| 学位論文名      | Decomposition of Water by Combining Two Photosystems Composed of Semiconductor Particles and Redox Couples<br>(半導体粒子と酸化還元対から構成された二つの光反応系の連結による水分解) |
| 論文審査委員     | (主査)<br>教授 松村 道雄   |
|            | (副査)<br>教授 中戸 義禮 教授 岡田 正   |

### 論文内容の要旨

光エネルギーにより水を水素と酸素に分解する反応は、クリーンで無公害と言われる  $H_2$  /  $H_2O$  サイクルの実現を可能にすることから注目されている。しかし、現実的な変換効率が得られる太陽光による水分解反応は見つかっていない。その原因是、水の分解が大きなエネルギーを必要とし、しかも反応の間に多くの中間体が生成することが反応効率を低下させる大きな原因となっている。本研究では水分解を二つの半導体光触媒反応に分けて行い、水素と酸素の発生を分離して実現し、それらの間を電子移動反応で連結する新しいシステムの実現を目指した。このような方式を取ることにより、逆反応を防止できるばかりではなく、大きな吸熱反応である水分解を二段階に分割しているために、これまで困難であった可視光による水分解の実現が可能になると期待される。

二つの光触媒反応には二酸化チタンを用い、水素発生系に臭化物イオンを電子ドナーとする反応を、酸素発生系には鉄(Ⅲ)イオン電子をアクセプターとする反応を用いた。これら、二つの反応をつなぐ方法として、1つには白金電極と陽イオン交換膜を用いる連結法を、他の方法として有機溶媒中のキノン化合物の酸化還元反応を利用する連結法を検討した。これらの連結法を用いることで、光照射下で水分解が継続的に進行する反応系を構成することに成功した。太陽光を効率良く利用するために可視光を吸収できる半導体光触媒についての研究も行い、可視光での酸素発生反応を実現した。

光触媒反応の反応メカニズムを明らかにするためには、二酸化チタン粒子内部の電子や正孔の挙動を直接的に測定する事が重要である。本論文では、レーザーを用いて半導体粒子の発光の減衰過程の測定を行い、寿命が励起波長や粒子径に依存することから発光の減衰過程が光触媒内部での電子拡散に依存することを明らかにした。また、酸素発生反応の反応性を発光の減衰過程から明らかにした。

### 論文審査の結果の要旨

太陽光エネルギーにより水を水素と酸素に分解する反応は、水素 / 水のエネルギーサイクル実現のための鍵となるものであるが、従来、太陽光による有効な水分解法は見つかっていない。その原因是、水の分解が大きなエネルギーを必要とすること、および反応の中間体による反応効率の低下にある。本研究では水分解を酸素発生と水素発生の二

つに分けて行い、それらを電子移動反応で連結するという、新しい水分解システムの実現を目指した。それぞれの光反応には半導体光触媒を用いたが、光触媒反応の基礎となる電荷分離過程についての検討も行った。

二つの光触媒反応には二酸化チタンを用い、水素発生系に臭化物イオンを電子ドナーとする反応を、酸素発生系には鉄（Ⅲ）イオンを電子アクセプターとする反応を用いた。これら、二つの反応をつなぐ方法として、一つには白金電極と陽イオン交換膜を用いる連結法を、他の方法として有機溶媒中のキノン化合物の酸化還元反応を利用する連結法を検討した。これら二つの連結方法について、それぞれの反応条件を詳細に検討し、光照射下で水分解が継続的に進行する反応系を構成することに成功した。また、太陽光を効率良く利用するために可視光を吸収できる半導体光触媒についての研究も行い、可視光での酸素発生反応の実現にも成功した。

光触媒反応の機構を明らかにする上では、半導体粒子内部での電子や正孔の挙動を直接的に測定する事が重要である。本論文では、パルスレーザーを用いて半導体粒子の発光の減衰過程の測定を行い、寿命が励起波長や粒子径に依存することから発光の減衰過程が光触媒内部での電子拡散に依存することを明らかにした。また、酸素発生反応が起こっている状態における発光の減衰過程の解析にも成功した。

以上のように、本論文は光による水分解についての新たな方式を提案し、その有効性を実証したものである。また、光触媒反応のダイナミックスについて新たな知見を得たものである。これらの成果により、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。