



Title	Studies on Sunlight-Driven Hydrogen Peroxide Production by Organic Semiconductor Photocatalysts
Author(s)	小藤, 勇介
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/69605
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名（小藤勇介）	
論文題名	Studies on Sunlight-Driven Hydrogen Peroxide Production by Organic Semiconductor Photocatalysts (有機半導体光触媒による太陽光過酸化水素合成に関する研究)
論文内容の要旨	

太陽光を利用して入手容易な原料から燃料およびエネルギー物質を製造する人工光合成プロセスの開発は、現代社会において極めて重要な課題の一つである。本論文は、貯蔵・輸送が比較的容易であり、燃料電池発電の燃料として有望視されている過酸化水素 (H_2O_2) を、有機半導体光触媒により合成する ($\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2; \Delta G^\circ = 117 \text{ kJ mol}^{-1}$) 人工光合成反応についての研究を記述したものである。本論文は6章より構成される。

第1章から第3章では、有機半導体光触媒であるグラファイト状窒化炭素 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) の改良により、水と O_2 を原料とする人工光合成型 H_2O_2 合成が可能であることを明らかにした。芳香族ジイミドを $\text{g-C}_3\text{N}_4$ にドープすると、電子不足なジイミドにより価電子帯レベルがポジティブシフトし、水の酸化が可能となる。また、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を構成するメレムユニット上では O_2 の二電子還元が極めて選択的に進行し、人工光合成型の H_2O_2 合成が可能となることを明らかにした。

第4章および第5章では、還元型酸化グラフェン (rGO) や窒化ホウ素 (BN) などのメタルフリー材料が H_2O_2 合成において有効な助触媒として機能することを明らかにした。rGOを複合すると、光触媒上の励起電子がrGOに移動することにより電荷の再結合を抑制する。また、ネガティブに帶電したBNはホールを捕捉して電荷の再結合を抑制する。

第6章では、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ に代わる新たな有機半導体光触媒の開発について記述した。レゾルシノール-ホルムアルデヒド (RF) 樹脂が高温水熱合成により半導体として機能することを見出した。本合成法では、レゾルシノールをドナー、脱水素により生成したキノイドをアクセプターとする電荷移動状態が形成されることにより、低ギャップの半導体バンド構造が形成される。本触媒は700 nmまでの長波長光による光励起により水の酸化と O_2 の還元を進行させ、粉末光触媒を用いる人工光合成反応において世界最高の数値である0.5%の太陽エネルギー変換効率を達成した。

以上のように本研究では、水と O_2 からの H_2O_2 生成を実現するための有機半導体を基盤とするメタルフリー光触媒の開発に取り組んだ。高効率 H_2O_2 生成を実現するための触媒設計指針を示したほか、本反応が有効な人工光合成反応となることを実証した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名(小藤勇介)		
論文審査担当者	(職)	氏名
	主査 教授	平井 隆之
	副査 教授	實川 浩一郎
	副査 教授	中西 周次

論文審査の結果の要旨

太陽光を利用して入手容易な原料から燃料およびエネルギー物質を製造する人工光合成プロセスの開発は、現代社会において極めて重要な課題の一つである。本論文は、貯蔵・輸送が比較的容易であり、燃料電池発電の燃料として有望視されている過酸化水素 (H_2O_2) を、有機半導体光触媒により合成する ($H_2O + 1/2O_2 \rightarrow H_2O_2; \Delta G^\circ = 117 \text{ kJ mol}^{-1}$) 人工光合成反応についての研究を 6 章にわたって記述している。

第 1 章から第 3 章では、有機半導体光触媒であるグラファイト状窒化炭素 ($g\text{-C}_3N_4$) の改良により、水と O_2 を原料とする人工光合成型 H_2O_2 合成が可能であることを明らかにしている。芳香族ジイミドを $g\text{-C}_3N_4$ に複合することで、電子不足なジイミドにより価電子帯レベルをポジティブシフトさせ、水の酸化を可能とした。また、 $g\text{-C}_3N_4$ を構成するメレムユニット上では O_2 の二電子還元が極めて選択的に進行するため、人工光合成型の H_2O_2 合成に成功した。

第 4 章および第 5 章では、還元型酸化グラフェン (rGO) や窒化ホウ素 (BN) などのメタルフリー材料が H_2O_2 合成において有効な助触媒として機能することを明らかにした。rGO を複合すると、光触媒上の励起電子が rGO に移動することにより電荷の再結合を抑制する。また、ネガティブに帶電した BN はホールを捕捉して電荷の再結合を抑制する。これらの効果により、太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換効率として 0.27% を達成している。

第 6 章では、 $g\text{-C}_3N_4$ に代わる新たな有機半導体光触媒の開発について記述している。高温水熱合成したレゾルシノールーホルムアルデヒド (RF) 樹脂が、レゾルシノールをドナー、脱水素により生成したキノイドをアクセプターとする電荷移動状態が形成されることにより、低エネルギーギャップの半導体光触媒として機能することを見出した。本合成法では、本触媒は 700 nm までの長波長光による光励起により水の酸化と O_2 の還元を進行させ、粉末光触媒を用いる人工光合成反応において世界最高の数値である 0.5% の太陽エネルギー変換効率を達成している。

以上のように本研究では、水と O_2 から H_2O_2 を生成する人工光合成反応を実現するための有機半導体を基盤とするメタルフリー光触媒の開発に取り組み、高効率での H_2O_2 生成を実現するための触媒設計指針を示したほか、本反応が有効な人工光合成反応となることを実証しており、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。