



Title	STUDIES ON TWO-ELECTRON CONVERSION OF ORGANIC COMPOUNDS PHOTOCATALYZED BY CADMIUM SULFIDE
Author(s)	白上, 努
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38470
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	白上 努
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記番号	第 1 1 0 7 4 号
学位授与年月日	平成 6 年 2 月 1 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	STUDIES ON TWO-ELECTRON CONVERSION OF ORGANIC COMPOUNDS PHOTOCATALYZED BY CADMIUM SULFIDE (硫化カドミウム半導体の有機化合物に対する 二電子変換型光触媒作用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 柳田 祥三 教授 城田 靖彦 教授 高椋 節夫 教授 横山 正明 教授 新原 皓一

論文内容の要旨

本論文は、人工光合成型エネルギー変換に関連して、可視光利用の観点から硫化カドミウム半導体 (CdS) を用い、その光触媒作用においてこれまで報告例のない有機化合物に対する光二電子還元作用について詳細な反応機構、触媒活性点の特性に関する研究成果をまとめたものである。本論文は序論、第 1 章 - 第 5 章、総括から構成されている。

序論では、本研究の背景、目的及び内容について述べられていて、人工光合成型エネルギー変換の見地から高効率な光による多電子変換系の構築が重要視されている中で、本研究の完成が半導体光触媒反応の多電子変換系に対して如何に有用な基礎的知見を与えるかについて説明している。

第 1 章では市販の高純度 CdS 粉末による芳香族ケトン類の光還元反応について検討し、電子供与体であるトリエチルアミン (TEA) 存在下、可視光照射すると効率よくケトンのアルコール又はピナコールへの還元反応が進行することを見出ししている。さらに CdS 粉末の表面準位を分光学的に評価し、反応活性との関係を明らかにしている。

第 2 章では同様の CdS 粉末によるオレフィン類の光還元反応について検討し、光還元的なシストランス異性化反応が進行することを見出ししている。溶媒効果、重水素標識実験等の結果から、異性化反応はオレフィンのラジカルアニオンを経由して進行することを明らかにしている。

第 3 章では量子サイズ効果を有する超微粒子 CdS (CdS-0) を調製し、その光触媒作用を検討し、芳香族ケトンとオレフィン類の選択的二電子還元反応が進行することを見出ししている。さらに光によって生成するクラスター状 Cd 金属 (Cd⁰) が有機基質の二電子還元反応の活性サイトであることを明らかにしている。

第 4 章では超微粒子 CdS による 1-ベンジルニコチン酸アミド (BNA⁺) の 1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチン酸アミド (BNAH) への二電子還元反応について検討し、触媒活性サイトで生じる活性種を明らかにし、その重要性を考察している。

第 5 章では超微粒子 CdS の光触媒作用において、照射光量と還元生成物分布との関係を検討し、照射光量に依存して生成物の選択性が変化することを明らかにしている。さらに速度論的解析により CdS 光触媒反応機構の統一的な理解を試みている。

総括では、本研究で得られた主な結果を要約している。

以上の本研究の結果より高純度 CdS 粉末は有機基質の可視光還元反応に対して有効な触媒であり、CdS を超微粒子化することにより高選択的な二電子還元反応へと導けることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

太陽エネルギーの化学的変換、貯蔵を目的とする人工光合成の研究において、いかにして光による多電子酸化還元サイクルを引き起こし、さらにそれに続く高エネルギー物質への変換を実現させるかという点が重要な課題であり、多くの研究者が注目している。

本論文では光多電子酸化還元触媒系の構築のために、不均一界面を利用した連続的な多電子移動の可能性を秘めている半導体触媒粒子を採用し、その中でも可視光利用の観点から硫化カドミウム半導体を用いた光触媒作用について検討している。ここではこれまで報告例のない芳香族ケトンやオレフィン類に対する光二電子還元作用を通して詳細な反応機構、触媒活性点の特性を明らかにしている。本論文の成果を要約すると以下の通りである。

- (1) 市販の高純度 CdS 粉末と共に電子供与体としてトリエチルアミン (TEA)、反応基質として芳香族ケトン類を含むアセニトリルまたはメタノール溶液に可視光照射すると、効率よくアルコールとピナコールが生成することを見い出している。本還元触媒反応では還元電位が -1.9V vs SCE のケトンまで還元できることを明らかにし、本来 CdS の伝導帯電子は高い還元力を有することを確認している。
- (2) (1) と同様の系で反応基質としてオレフィン類を用いて可視光照射するとシーストランス異性化反応を伴いながらオレフィンの二電子還元体であるジヒドロ体が生成することを見い出している。溶媒効果、重水素標識実験の結果からジヒドロ体は連続的な二電子移動機構によって生成し、異性化反応はトリエチルアミンラジカルカチオンの関与する逆電子移動を経由する機構によって進行することを明らかにしている。
- (3) 量子サイズ効果を有する超微粒子 CdS (CdS-0) は、TEA 存在下、芳香族ケトン及びオレフィン類の光二電子還元反応を効率よくかつ選択的に進行することを明らかにしている。さらに CdS-0 と TEA との光反応によって CdS 表面上に格子欠陥 (硫黄欠陥) から由来するクラスター状の Cd⁰ 金属 (格子間 Cd⁰) が生成し、この Cd⁰ が有機基質の二電子還元反応の活性サイトになっていることを明らかにしている。また反応系内に S²⁻ を添加する (硫黄欠陥消失) ことで格子間 Cd⁰ の生成を抑制すると、還元反応は完全に二電子還元反応から一電子還元反応へと変化し、反応選択性を制御できることも確認している。
- (4) CdS-0 による BNA⁺ の還元反応において、BNAH が生成することを見出し、反応の経時変化、S²⁻ の添加効果より BNAH は格子間 Cd⁰ 上で生成していることを明らかにしている。従来 BNA⁺ の二電子還元反応は連続的な二電子移動では進行し難いことを考慮すると、Cd⁰ の生成した CdS-0 の二電子還元触媒作用は Cd⁰ 上に生成する吸着水素 (Cd⁰-H) 移動が関与すると結論している。
- (5) CdS-0 の光触媒還元作用に関して、照射光量の変化に応じて還元生成物の分布に変化が見られることを見い出している。Cd⁰ の生成速度が照射光量の 2 乗に比例することを速度論的解析から明らかにし、照射光量の減少に伴い二電子還元反応が抑制され、生成物の選択性に変化をもたらすと結論している。

以上のように、本論文はバルク CdS の伝導帯電子の還元力は従来の予想よりも約 1 V 程度高いこと、光触媒反応の反応選択性の制御が、粒径、格子欠陥、照射光量の制御によって可能であること明らかにしている。これらの成果は半導体光触媒の反応設計の指針となり得るものであり、半導体を用いる触媒設計の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認められる。