

Title	STUDIES ON EFFICIENT CO <sub>2</sub> REDUCTION WITH NANO-STRUCTURED II-VI SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSTS
Author(s)	金本, 正洙
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38812">https://hdl.handle.net/11094/38812</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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名	かねもとまさし 金本正 洙
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 11385 号
学位授与年月日	平成6年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科プロセス工学専攻
学位論文名	STUDIES ON EFFICIENT CO <sub>2</sub> REDUCTION WITH NANO- STRUCTURED II-VI SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSTS (ナノ構造II-VI化合物半導体による高効率CO <sub>2</sub> 還元光触媒作用に 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 横山 正明 教授 高椋 節夫 教授 新原 皓一

### 論文内容の要旨

地球温暖化ガスのひとつであるCO<sub>2</sub>の大気中濃度の増加を制御するため、大量排出源でCO<sub>2</sub>を回収・固定する方策が考えられている。本論文は、回収されるCO<sub>2</sub>を太陽光エネルギーで還元・固定することを目的としてなされたものであり、II-VI化合物半導体超微結晶の高効率光触媒作用を見い出すと共に、高効率なCO<sub>2</sub>還元反応機構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、および総括から構成されている。

序論では、本研究の社会的重要性、目的及び内容が述べられており、人工光合成型光エネルギー変換の見地から半導体光触媒作用が有用な方策となりうることを説明している。

第1章では、硫化亜鉛(ZnS)超微結晶を光触媒とする水中でのCO<sub>2</sub>還元反応について検討し、電子供与体である次亜リン酸イオン(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>)と表面準位の生成を抑制する水素化硫化物イオン(HS<sup>-</sup>)存在下に紫外光照射するとCO<sub>2</sub>のギ酸への還元反応がはじめて効率よく進行することを見い出している。CO<sub>2</sub>の還元には十分な電位を有する光電子の発生の重要性和ZnS超微結晶表面準位の生成と触媒活性との相関を明らかにしている。

第2章では、非プロトン性溶媒であるN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中で調整した(ZnS-DMF)を光触媒とするCO<sub>2</sub>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)存在下に紫外光照射すると、効率よくCO<sub>2</sub>のCOおよびギ酸への還元反応が進行することを見い出している。そして分光学的、計算科学的評価を行い、ZnS-DMFの表面状態(表面硫黄欠陥)と生成物選択性との関係を明らかにしている。

第3章では太陽光エネルギーの有効利用の観点から、可視光を吸収する硫化カドミウム(CdS)に着目し、DMF中で合成した超微結晶(CdS-DMF)を光触媒とするCO<sub>2</sub>還元反応を検討し、電子供与体としてTEA存在下、CO<sub>2</sub>のCOへの高効率かつ選択的な可視光還元反応系の構築に成功している。本反応系では、CdS-DMF表面における硫黄欠陥の生成が触媒活性の発現に重要であることも明らかにし、その反応機構を提案している。

第4章ではCdS-DMFによる有機分子へのCO<sub>2</sub>挿入反応について検討し、芳香族ケトン類および臭化ベンジルへの光CO<sub>2</sub>挿入反応が進行することを見い出している。反応機構の詳細を検討することにより、CO<sub>2</sub>挿入反応が有機分子およびCO<sub>2</sub>両者がそれぞれ一電子還元されて生成するラジカル中間体のカップリング反応によって進行することを明らかにしている。

第5章ではCdS-DMFによるCO<sub>2</sub>の光触媒還元機構に基づき、CO<sub>2</sub>の還元生成物の変換・制御に関して検討を行い、CdS-DMF表面をインジウムイオン(In<sup>3+</sup>)で修飾することにより光触媒効率を低下させることなくCO<sub>2</sub>の

還元生物を CO からギ酸へと変化させることに成功している。さらに触媒活性サイトで生じるインジウム金属の役割を考察している。

以上の本研究の結果により、ナノ構造を有する II-VI 化合物半導体超微結晶の高効率光触媒作用を明らかにするとともに、光触媒の表面制御が反応効率、反応生成物に大きく影響を与えることを明らかにしている。

### 論文審査の結果の要旨

CO<sub>2</sub> の回収と再資源化技術の確立は、21 世紀の地球環境・エネルギー問題の課題のひとつである。クリーンで無尽蔵の太陽光エネルギーを駆動力とする人工光合成型の CO<sub>2</sub> 固定技術の確立はその方策のひとつとして多くの研究者が注目している。

本論文では人工光合成型 CO<sub>2</sub> 還元反応系の構築のために、ナノ構造半導体超微結晶の光触媒作用について検討し、高効率な光触媒 CO<sub>2</sub> 還元反応系の構築を試み、これまでに報告例のない可視光照射下での高効率 CO<sub>2</sub> 還元反応の構築に成功している。本論文の成果を要約すると以下の通りである。

- (1) 水中で調整した ZnS 超微結晶を光触媒とする CO<sub>2</sub> 還元反応が、次亜リン酸イオン (H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>) と水素化硫化物イオン (HS<sup>-</sup>) 存在下で紫外光を照射すると効率よく進行し、ギ酸を選択的に与える。本還元触媒反応では、光生成電子の還元力の低下を防ぐことが高効率な CO<sub>2</sub> 還元に対して必要不可欠であることを明らかにしている。
- (2) 非プロトン性溶媒である DMF 中でのナノスケール硫化亜鉛超微結晶 (ZnS-DMF) の調整法を確立するとともに、ZnS-DMF を光触媒とする高効率 CO<sub>2</sub> 還元反応系の構築を行っている。ZnS-DMF 表面の格子欠陥と、生成物選択性との相互関係を明らかにすると共に密度汎関数法を駆使した分子軌道計算を行い、CO<sub>2</sub> 吸着状態の重要性を明らかにしている。
- (3) (2) で得られた知見より、DMF 中で粒径が 4 nm のほぼ単分散の CdS 超微結晶 (CdS-DMF) を調整し、これを可視光駆動光触媒とする高効率な CO<sub>2</sub> の CO への還元反応が、電子供与体として TEA を用いることによって進行することを見出ししている。CdS-DMF の高い還元力が量子サイズ効果に基づくこと、さらに触媒活性を付与する CdS-DMF 上の表面硫黄欠陥の役割を明らかにしている。
- (4) CdS-DMF による芳香族ケトンやハロゲン化ベンジルへの光 CO<sub>2</sub> 挿入反応系を構築するとともに、この反応が両基質の一電子還元反応によって生じるラジカル種のカップリング反応によって進行することを明らかにしている。
- (5) CdS-DMF の表面をインジウムイオン (In<sup>3+</sup>) で修飾することにより、反応効率を損なうことなく CO<sub>2</sub> の還元の生物を CO 生成からギ酸生成へ変換制御できることを明らかにし、光照射によって生成するクラスター状のインジウム金属 (In<sup>0</sup>) がギ酸生成に必要なプロトン還元種生成に寄与することを明らかにしている。

以上のように、本論文はナノ構造を有する II-VI 化合物半導体超微結晶の界面における高効率な光電子移動反応の詳細を明らかにしており、太陽光エネルギーを駆動力とする CO<sub>2</sub> の還元・固定を目指す人工光合成反応の研究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。