Osaka University Knowledge Archive

Title	REDUCTION OF CARBON DIOXIDE USING SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSTS
Author(s)	劉, 必進
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41421
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 6 】

氏　　名	劉（りゅう）　必（ひつ）　進（しん）
博士の専攻分野の名称	博　　士（工　　学）
学 位 記 番 号	第　14086　号
学位授与年月日	平成10年6月30日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学 位 論 文 名	REDUCTION OF CARBON DIOXIDE USING SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSTS （半導体光触媒を用いる二酸化炭素の還元）
論 文 審 査 委 員	（主査） 教 授 米山　宏 （副査） 教 授 甲斐　泰　　教 授 大島　巧　　教 授 野島　正朋 教 授 小松　満男　　教 授 足立　吟也　　教 授 城田　靖彦 教 授 平尾　俊一　　教 授 新原　晧一　　教 授 田川　精一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は，半導体光触媒反応を行う溶液環境，特に溶媒と半導体粒子表面状態が二酸化炭素の還元生成物の選択性に及ぼす影響について検討したものであり，緒論，本論3章，結論からなっている。

緒論では，本研究の目的と意義，及びその背景について述べ，とくに二酸化炭素の還元反応生成物の選択性についてこれまでの報告例を紹介し，本研究の概略について述べている。

第一章では，ゾルゲル法によりシリカマトリクスに取り込ませることにより安定化した酸化チタン超微粒子を光触媒に用いて，種々の溶媒中で二酸化炭素の還元を行わせ，溶媒が還元生成物の選択性に及ぼす影響を調べた結果について述べている。いずれの溶媒を用いても還元生成物としてギ酸，一酸化炭素が生成したが，用いた溶媒の誘電率が増大するほどギ酸生成が多く見られることを見出し，還元反応中間体として生成する二酸化炭素アニオンラジカルの溶媒中での安定性が反応生成物の選択性を決めることを考察している。さらにバルク酸化チタン粒子を用いた場合と比較することにより，量子サイズ効果を有する超微粒子が二酸化炭素の光還元反応に対して大きな光触媒活性を示すことを明らかにしている。

第二章では，バルク硫化カドミウム粒子を光触媒に用いて種々の溶媒中で二酸化炭素の還元反応を調べ，第一章で述べた酸化チタンと同様の溶媒効果を見出している。さらに，種々のチオール化合物を用いて表面を化学修飾した硫化カドミウム半導体粒子を光触媒に用いて二酸化炭素の光還元反応を行わせ，粒子表面修飾率によって生成物の選択性が大きく影響されることを明らかにしている。

第三章では，溶媒の光触媒反応に及ぼす影響をさらに詳しく調べるために，シリカマトリクス中に固定した酸化チタン超微粒子膜を光触媒に用いて，二酸化炭素と硝酸イオンの光還元による尿素生成反応に及ぼす溶媒の影響を調べ，いずれの溶媒を用いても還元生成物として尿素，アンモニア，ギ酸，一酸化炭素が得られるものの，用いた溶媒の誘電率が増大するほど尿素生成の選択性が向上することを明らかにしている。

結論では，以上の結果について総括している。

論文審査の結果の要旨

光エネルギーによる二酸化炭素の還元は，人工光合成に関連した重要な課題であり，半導体を光触媒に用いた研究が活発に行われている。しかし，これまでの研究では，まだ還元反応に影響する要因が充分には解明されていない。なかでも，光還元反応を行わせる際に用いる溶媒が，二酸化炭素の還元反応挙動にどのように影響するかについては，これまでまったく検討されてこなかったといっても過言ではない。本研究は，主として溶媒の役割を明らかにすることを目的として行ったものであり，その主な成果を要約すると，次の通りである。

(1) シリカマトリクス中に固定された酸化チタンナノ粒子を調製し，それを二酸化炭素を飽和した8種類の異なる溶媒中にけん濁して，光照射するという実験手法で二酸化炭素の還元を行わせると，生成物としてギ酸と一酸化炭素が得られるが，その割合は，用いた溶媒の誘電率によって系統的に変化し，誘電率が大きくなるほどギ酸が生成しやすくなることを見出している。そして，得られた結果は，反応中間体として生成する二酸化炭素のアニオンラジカルの化学的安定性が溶媒の極性によって大きく影響されるという観点で理解できることを示している。

(2) 二酸化炭素の光還元に用いる溶媒の誘電率がギ酸と一酸化炭素の生成割合を決めることを，さらにミクロンサイズを有する硫化カドミウムを光触媒に用いても検証し，見出された溶媒効果は一般性のあることを明らかにしている。

(3) チオール化合物で表面修飾した硫化カドミウム粒子を光触媒に用いて比較的誘電率の低い溶媒中で二酸化炭素の還元を行うと，表面修飾率が増すほどギ酸の生成割合が増すことを見出している。そしてこのような結果が得られるメカニズムを溶媒効果に類似して二酸化炭素のアニオンラジカルと触媒表面との相互作用の難易の点から考察している。

(4) シリカマトリクス中に固定した酸化チタン光触媒を用いて二酸化炭素と硝酸イオンの同時光還元を調べ，溶媒の誘電率が増すほど尿素の生成が優先して起こることを見出し，得られた結果を二酸化炭素と硝酸イオンの光還元に対する溶媒効果の点から考察している。

以上のように，本論文は半導体光触媒による二酸化炭素の還元に関して，光触媒反応に用いる溶媒が二酸化炭素の還元挙動にきわめて大きな役割を有することを系統的に明らかにしており，触媒化学，応用電気化学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る。