



Title	Mechanistic Studies on Photochemical Conversions using II-VI Semiconductor Nanocrystallites
Author(s)	藤原, 宏昭
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41441
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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

氏 名	藤 原 宏 昭
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 5 8 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平成11年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学 位 論 文 名	Mechanistic Studies on Photochemical Conversions using II – VI Semiconductor Nanocrystallites (II – VI族化合物半導体超微結晶を用いた光エネルギーを駆動力とする物質変換機構に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 柳 田 祥 三 (副査) 教 授 一 岡 芳 樹 教 授 福 住 俊 一 教 授 宮 田 幹 二 教 授 横 山 正 明 教 授 金 谷 茂 則 教 授 梅 野 正 隆

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ナノサイズのII – VI族化合物半導体超微結晶、光エネルギーを駆動力として物質変換を可能とする光触媒として用いた反応系を構築すると共に、これら光触媒反応系において、超微結晶表面における微視的構造の観点から反応特性を決定する因子の解明、制御について検討したものであり、緒言、本文3章及び、結論から構成されている。

緒言では本研究の背景、目的、及びその内容についての概略を述べている。

第1章ではナノサイズのCdS超微結晶を光触媒とするN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)中でのCO₂からCOへの還元反応を取り上げ、CdS超微結晶表面の構造と反応活性の相関を明らかにしている。

第2章ではDMF中で調製したナノサイズのZnS超微結晶の共存アニオンに依存した表面構造の相違点を明らかにすると共に、これらZnS超微結晶CO₂還元反応の光触媒として用い、反応活性や選択性など、超微結晶の構造が触媒特性に及ぼす効果を明らかにしている。

第3章では有機溶媒中で調製されたCdS超微結晶を光触媒に用い、有機物へのCO₂固定化反応、有機物のアリル化反応およびジアステレオ選択的不斉合成反応系を構築すると共に、それらの反応特性を決定する因子を検討している。

結論では、本研究で得られた研究成果をまとめている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

ナノメートルサイズのII – VI族化合物半導体超微結晶は、光励起により生成する電子・正孔により還元・酸化反応を効率的に誘起することから、簡便な光エネルギーの化学的変換・貯蔵を可能とする新しい光機能性材料として注目されている。本論文は、半導体超微結晶を用いた光触媒反応において、さらなる触媒特性の向上、制御及び高機能化を達成するために、超微結晶表面における反応機構の解明及び触媒特性を決定する種々の因子の特定を目的とするものであり、得られた成果を要約すると以下の通りである。

(1) N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)中で調製されたナノサイズのCdS及びZnS超微結晶をCO₂還元反応

の光触媒として用い、系内に共存する対アニオンあるいは過剰金属イオンの添加と反応活性及び反応選択性の相関について明らかにしている。

- (2) 発光、広域X線吸収微細構造 (EXAFS) 解析, NMR, FT-IR など種々の分光学的手法及び分子軌道計算から、表面溶媒和構造、表面硫黄化学種及び表面硫黄欠陥生成など微視的な表面構造を明らかにすると共に、これら微視的な表面構造が共存する溶液内化学種に大きく依存することを明らかにしている。
- (3) 有機溶媒中で調製された CdS 超微結晶を光触媒に用い、有機物への CO₂ 固定化反応、有機物のアリル化反応およびジアステレオ選択的不斉合成反応系を構築すると共に、それらの反応機構の解明、及び反応特性を決定する因子を明らかにしている。

以上のように、本論文は、超微結晶表面における微視的構造を反応の進行する条件下にて *in-situ* 観測することにより、共存する溶液内化学種に依存した半導体超微結晶の表面構造の解明、および表面反応場の重要性を論じている。また、微視的構造と光触媒反応における反応特性の相関を検討することにより、光触媒反応特性の向上、制御及び高機能化のための指針を導いており、将来の無機半導体微結晶を用いた光エネルギーを駆動力とするソフトエネルギープロセス構築のための有用な知見となりうると考えられる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。