

Title	Studies on Photoinduced Reaction Systems for Carbon Dioxide Fixation
Author(s)	井上, 博史
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3104981">https://doi.org/10.11501/3104981</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏 名	井 上 博 史
博士の専攻分野の名称	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	第 1 2 0 2 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 7 年 5 月 3 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 Photoinduced Reaction Systems for Carbon Dioxide Fixation (二酸化炭素固定のための光誘起反応システムに関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 米 山 宏 教 授 足 立 吟 也      教 授 池 田 功      教 授 野 村 正 勝 教 授 福 住 俊 一      教 授 松 林 玄 悦      教 授 野 島 正 朋

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、半導体微粒子を光触媒に用いる二酸化炭素固定のための光誘起反応を反応系および光触媒デザインの両面から研究した成果をまとめたものであり、緒言、本論4章、および総括から構成されている。

緒言では、本研究の背景と目的および意義を述べるとともに、本研究の概要を記述している。

第1章では、インクエン酸脱水素酵素とリンゴ酸酵素を触媒に、そしてCdS および粘土層間に取り込まれたTiO<sub>2</sub>超微粒子を半導体光触媒に用いて、2-ケトグルタル酸とピルビン酸へCO<sub>2</sub>を光エネルギーにより固定できることを示している。そして、各固定反応の律速段階はインクエン酸脱水素酵素と基質との電子移動、および電子伝達剤に用いているメチルビオロゲンカチオンラジカルとリンゴ酸酵素との間の電子移動であることを明かにしている。さらに、CdS光触媒とリンゴ酸酵素を用いて乳酸と二酸化炭素からリンゴ酸を生成する光化学反応系を構築するのに成功している。

第2章では、調製浴中の[Zn<sup>2+</sup>] / [S<sup>2-</sup>]比や[Ti(OEt)<sub>4</sub>] / [Si(OEt)<sub>4</sub>]比を変えることにより、ZnS超微粒子およびTiO<sub>2</sub>超微粒子の粒径を制御できることを明らかにするとともに、これらの超微粒子は、CO<sub>2</sub>からギ酸への光還元反応に大きな触媒活性を示すことも明らかにしている。ギ酸生成の量子効率、いずれの光触媒でも超微粒子の粒径の減少とともに増加することを見い出している。

第3章では、種々の金属担持ZnS超微粒子光触媒の中でカドミウムを担持したものがCO<sub>2</sub>からギ酸への光還元反応に最も高い触媒活性を示すことを見い出すとともに、この際のギ酸生成の量子効率として、32.5%という高い値を得ている。これに対してCd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S固溶体超微粒子はCO<sub>2</sub>の光還元反応に対して低い触媒活性を示すことを明らかにしている。ポリビニルスルホン酸やポリアクリル酸のような負の電荷を持つ安定化剤を用いた場合には、CdS超微粒子光触媒上におけるCO<sub>2</sub>の光還元生成物としてギ酸が生成し、ポリエチレンイミンやポリブレンのような正の電荷をもつ安定化剤を用いた場合には一酸化炭素が生成することを見い出している。

第4章では、平均粒径約4nmの粒径分布の狭ZnS超微粒子を3種のアルカンチオールで表面修飾することによって調製することに成功するとともに、調製した超微粒子を光触媒に用いたメチルビオロゲンの光還元反応において、ZnS超微粒子からMV<sup>2+</sup>へのトンネル電子移動が反応を律速する可能性のあることを考察している。

最後に、総括においては、本研究で得られた知見を要約している。

## 論文審査の結果の要旨

半導体を光触媒に用いて太陽エネルギーにより二酸化炭素を有用な資源に転換する光触媒反応はもっとも望ましい人工光合成反応であるが、一般に光量子変換効率が低い。本論文は、高い電流効率で二酸化炭素を有機分子に固定する電解反応を光エネルギーによって駆動する光反応系の構築、ならびに、量子サイズ効果を示す半導体超微粒子を光触媒に用いる二酸化炭素の光還元反応系の開拓、という二つのアプローチで行った研究成果をまとめたものであり、その成果を要約すると次の通りである。

- (1) イソクエン酸脱水素酵素を触媒に用いる二酸化炭素の2ケトグルタン酸への電解固定反応を、硫化カドミウムを光触媒に用いて、光エネルギーにより駆動する反応に展開し、反応の律速段階を明らかにしている。
- (2) リンゴ酸脱水素酵素を触媒に用いる二酸化炭素のピルビン酸への電解固定反応を、硫化カドミウムならびに粘土層間に固定した酸化チタン超微粒子を光触媒に用いて光エネルギーにより駆動させることに成功している。さらに、硫化カドミウム光触媒により乳酸と二酸化炭素からリンゴ酸を光生成する反応系を構築することに成功している。
- (3) 粒径の異なる硫化亜鉛超微粒子を調製し、これを二酸化炭素還元の光触媒に用いることにより、量子変換効率10%以上で二酸化炭素をギ酸に光還元することに成功している。そして粒径が小さくなるほど光触媒の活性が増し粒径3.4nmの光触媒では量子効率が23%に達することを見い出している。
- (4) ゼル・ゲル法を用いて、シリカマトリクス中に異なる粒径を有する酸化チタン超微粒子を調製することに成功し、粒径の小さな酸化チタン粒子ほど二酸化炭素のギ酸への還元の量子効率が向上することを明らかにしている。
- (5) 硫化亜鉛超微粒子にカドミウムを0.025モル%担持することにより、二酸化炭素のギ酸への光還元量子効率が18%から32.5%に向上することを見い出している。いっぽう、硫化亜鉛・硫化カドミウム固溶体超微粒子では、硫化カドミウムのモル分率が増すほど二酸化炭素のギ酸への光還元の量子効率は減少するが、硫化カドミウムのモル分率が0.45~0.55のときには一酸化炭素が生成することを見い出している。
- (6) 中性水溶液中で、硫化カドミウム超微粒子コロイドを光触媒に用いて、二酸化炭素の還元を行った場合には、正に帯電する高分子を安定化剤に用いると一酸化炭素が、負に帯電する高分子を用いると、ギ酸が生成することを見い出している。
- (7) 3種類の鎖長の異なるアルカンチオールで表面修飾した硫化亜鉛超微粒子を調製し、これを光触媒に用いて、メチルビオロゲンの光誘起還元挙動を調べ、アルカンチオールの鎖長が長くなるほど還元速度が低下することを見出し、これをトンネル電子移動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を用いる二酸化炭素の還元について、光触媒反応系のデザインを半導体光触媒のデザインに関して多くの有益な知見を提供しており、同分野の研究のみならず、光電気化学、光触媒化学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。