



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction System Focused on Surface Passivating Ligands for the CdSe Quantum Dot [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	佐藤, 加奈
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12780号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65410
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Kana_Sato_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 佐 藤 加 奈

学 位 論 文 題 名

Studies on Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction System Focused on Surface
Passivating Ligands for the CdSe Quantum Dot
(CdSe 量子ドットの表面保護配位子に着目した水素発生反応系の研究)

近年、有限な化石燃料の大量消費に由来するエネルギー問題、および化石燃料を燃焼させることで排出されている有害物質に起因した環境汚染の問題が世界的に深刻化している。こうした問題の解決を目的として、環境負荷の少ない代替エネルギーの開発が盛んになされており、その中でも、太陽光は無尽蔵に地球に振り注ぐエネルギー源であり、特に注目を集めている。人工光合成とも呼ばれる太陽光を利用した水の分解反応は、クリーンなエネルギー源である水素を環境負荷なく発生させることができることから、エネルギー問題を解決する有望な手段として期待されている。

高活性な光増感剤の一つとして、量子ドット(Quantum Dot: QD)が挙げられる。量子ドットとは、ナノメートルサイズの半導体結晶であり、そのバンド構造の離散性(量子閉じ込め効果)に起因した、特徴的な吸光・発光特性を示すことが報告されている。量子ドットのバンドギャップは、粒径に強く依存することから、光増感剤として活用する観点においては、量子ドットの吸収波長、および酸化還元電位を粒径によって制御できる点は非常に魅力的な性質と言える(図1)。

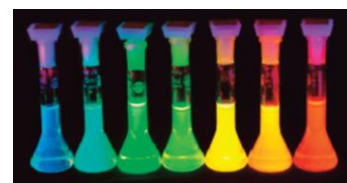


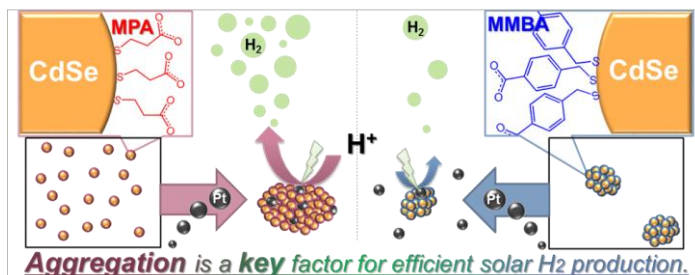
図 1. 粒径の異なる量子ドットの発光

これまで量子ドットを光増感剤として用いた光触媒系は数多く報告されている。均一系における反応検討の場合、量子ドットは溶液中に安定して分散する必要がある、そのためには表面保護配位子が必要不可欠である。水溶液系に適応可能な量子ドットでは、3-mercaptopropionic acid (MPA)を始めとする、比較的単純なチオール配位子が幅広く用いられ、ヒドロゲナーゼや金属錯体、白金コロイドを触媒として光水素発生触媒反応を駆動させている系が報告されている。CdSe 量子ドットを用いた光水素発生触媒反応においても、表面保護配位子が担う役割として、1) 量子ドット表面の安定化、2) 犠牲還元剤としての利用、3) 触媒形成用有機配位子としての利用、などが提唱されているが、その詳細は未だ不明瞭である。

そこで、本研究では表面保護配位子が光水素発生触媒反応に与える影響について明らかにすべく、4種類の異なる表面保護配位子(MPA、*n*-mercaptopropionic acid(*n*-MPA, *n*=3,4)、4-mercaptopropionic acid (MPA))を用いた CdSe 量子ドットを光増感剤とし、2種類の水素発生触媒(Polyvinylpyrrolidone 保護 Pt コロイド(PtVP)および、NiCl₂)と組み合わせ、その水素発生反応機構について詳細に検討を行った。

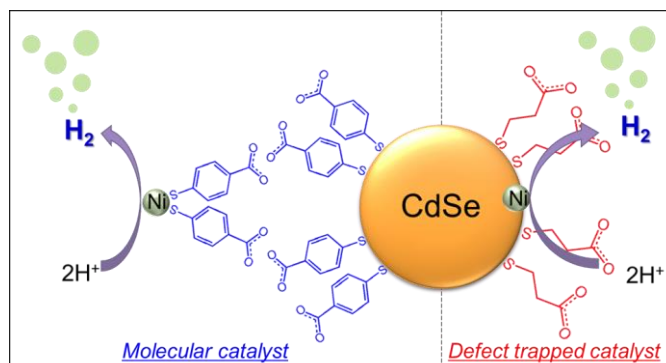
本論文は四章で構成されており、第一章では序論として、上記で述べた内容について記した。

第二章では光増感 CdSe 量子ドットから水素発生触媒への電子移動反応に対して、表面保護配位子がどのような役割を果たすのかを明らかにするべく、MPA、4-MBA、MMBA を表面保護配位子とした CdSe 量子ドット(CdSe-MPA, CdSe-4-MBA, CdSe-MMBA)を光増感剤とし、Pt-PVP コロイドを水素発生触媒とした、光水素発生触媒反応の検討を行った。CdSe 量子ドットの水溶液に対する分散性は、同じチオールおよびカルボキシル基を有する3つの表面保護配位子を用いているにも関わらず大きく異なり、立体的に小さな表面保護配位子に保護され、大きな表面負電荷を有する CdSe-MPA が最も分散性に優れ、次いで CdSe-4-MBA、CdSe-MMBA の順に低下した。水素発生触媒である Pt-PVP コロイドを添加すると、静電相互作用により、光増感 CdSe 量子ドットと水素発生 Pt コロイド触媒から成る凝集体の形成が確認され、そのサイズは最も大きな表面負電荷を有する



CdSe-MPA が最も大きいことが明らかになった。光水素触媒活性も、Ptコロイドを添加した際の凝集体サイズと相関が見られ、表面保護配位子に起因する光増感剤-触媒凝集体の形成過程が光誘起電子移動反応の高効率化において、重要な役割を果たしていることが確認できた。

第三章では表面保護配位子が水素発生触媒形成に関わる可能性を検証するべく、MPA、3-MBA、4-MBA を表面保護配位子とした CdSe 量子ドットを光増感剤とし、NiCl₂ を触媒前駆体として添加した、光水素発生触媒反応を検討した。電気化学測定から、各表面保護配位子は NiCl₂ と反応し、水素発生触媒活性を有することが示唆され、その過電圧は Ni-MPA 錯体種が最も低く、Ni-*n*-MBA 錯体種はそれよりも 0.3V ほど高いことが確認された。一方、光水素発生触媒反応における触媒回転数 (TON) は、CdSe-4-MBA が最も高く、CdSe-MPA、CdSe-3-MBA の順に低下した。発光および XPS 測定から、CdSe-MPA では表面 Se 欠陥サイトの形成が確認された一方、CdSe-*n*-MBA (*n*=3,4)では欠陥サイトの形成は認められなかった。電子供与性の強いチオール基を有する MPA 配位子は、強く表面 Cd イオンへ結合して Se 欠陥を生じやすいのに対し、*n*-MBA 配位子では電子吸引力フェニル基へチオール基が結合しているため、Cd イオンへの結合が弱く Se 欠陥サイトが生じにくいと推察される。以上の結果から、表面保護配位子が強く結合した CdSe-MPA では、添加された Ni²⁺イオンは欠陥サイトへトラップされ、水素発生触媒活性サイトとして機能するのに対し、表面保護配位子が遊離しやすい CdSe-*n*-MBA 系では Ni-MBA 錯体触媒種が生成して水素発生反応を駆動させたと考えられる。したがって、表面保護配位子の結合力に応じて光水素反応触媒機構は大きく変化し得ることが示唆された。



第四章では、本論文の統括を述べた。

以上のように、本研究では表面保護配位子の種類と水素発生触媒を変化させることによって、表面保護配位子の構造が光水素発生触媒反応へ与える影響についての重要な知見を得ることができた。これらの結果は、より高活性な光水素発生系の構築に対して有用な設計指針を与えられるとともに、量子ドットを活用した人工光合成系構築に向けて基盤的知見を提供するものである。