



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 佐藤 加奈

審査担当者	主査	教授	喜多村 昇
	副査	教授	加藤 昌子
	副査	教授	武田 定
	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	准教授	小林 厚志

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)

本論文は、有効な光エネルギー変換系構築への貢献をめざし、量子ドットを可視光増感剤として用いた光水素発生反応について詳細に調べている。特に、半導体ナノ粒子である量子ドットの表面保護配位子に着目した。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が、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り、そのためには表面保護配位子が必要不可欠である。その役割として、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るべく、4種類の異なる表面保護配位子、3-mercaptopropionic acid (MPA)、n-mercaptopbenzoic acid (n-MBA, $n = 3, 4$)、4-mercaptopmethylbenzoic acid (MMBA) を用いて CdSe 量子ドットを作製した。これらを光増感剤として、2種類の水素発生触媒 (Polyvinylpyrrolidone 保護 Pt コロイド (PtPVP) および NiCl_2) と組み合わせた反応系について、光水素発生反応の検討を行い、表面保護配位子の効果を明らかにしている。

本論文は四章で構成されており、第一章の序論では研究背景と目的が記述されている。第二章では、CdSe 量子ドットから水素発生触媒への電子移動反応に対する表面保護配位子の効果を解明するために、異なる表面保護配位子を搭載した CdSe 量子ドットを光増感剤に用いて、白金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ている。その結果、表面保護配位子の種類によって反応性が大きく異なることを見出しており、この要因が、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にあることを明らかにした。第三章では、水素発生触媒前駆体として NiCl_2 を添加した系で光水素発生触媒反応を検討した。その結果、表面保護配位子の種類により、光水素発生の反応機構が異なることを明らかにしている。CdSe に強く配位する MPA を表面保護配位子とする反応系では、添加された Ni^{2+} イオンが CdSe 量子ドットの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に対し、表面保護配位子が遊離しやすい 4-MBA を表面保護配位子とする系では、ニッケル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。以上のように、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明らかとされた。第四章では、本論文の総括を行っている。

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ている。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として評価できる。よって、著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。