

有機溶媒中の金属硫化物超微結晶の光触媒反応： 量子箱光触媒作用

和田 雄二・柳 田 祥 三

大阪大学工学部プロセス工学専攻 565 吹田市山田丘 2-1

(1994年10月17日受理)

Photocatalysis of Metal Sulfide Nanocrystallites in Organic Solvent : Quantum Box Photocatalysis

Yuji WADA and Shozo YANAGIDA

Chemical Process Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University
Yamadaoka, Suita, Osaka 565

(Received October 17, 1994)

有機溶媒中で硫化亜鉛および硫化カドミウムを調製することによりナノサイズで粒径分布の狭い、しかも溶媒の種類に依存して立方晶系または六方晶系の超微結晶が得られる。この超微結晶の化合物半導体は、光照射下において、電子供与体の存在下、カルボニル化合物、オレフィン、 CO_2 の還元反応に対する光触媒作用を示す。大粒径（マイクロメートルオーダー）の硫化カドミウムではカルボニル化合物の1電子還元反応によるピナコールが生成するのに対し、メタノール中で調製したナノ超微結晶硫化カドミウムを用いると2電子還元体であるアルコールが主生成物である。これは、ナノサイズ超微結晶ではその表面上にカドミウムのメタルクラスターが光照射とともに生成し、2電子還元反応サイトとして機能するためである。また、N,N-ジメチルホルムアミド中で調製した硫化亜鉛のナノ超微結晶は CO_2 の光還元を高効率で触媒する。この系においては表面のイオウ欠陥の有無が生成物であるCOおよびギ酸の生成経路を決定する重要な因子である。金属硫化物の光触媒作用を量子箱光触媒作用としてとらえ、量子サイズ効果に起因する還元力の発現と表面における反応基質の活性化の重要性から論じる。

1. はじめに

化合物半導体の光触媒作用は、これまで半導体粒子のエネルギー構造および反応基質の酸化還元電位との関連から論じられてきた¹⁻⁶⁾。光触媒反応の基本的過程である電子授受はこれらのエネルギー的因子により規定されるが、半導体粒子表面で起こるため、現実の反応系では、エネルギー構造だけでは光触媒作用を理解することはできない。最近、基質が光触媒表面上に吸着することにより、その構造および電子構造に受ける摂動が光触媒作用に対しきわめて重要であることがわかってきた。

半導体粒子が微小化することにより発現する光触媒として重要な量子力学的特性変化は『量子サイズ効果』として現れる⁷⁻⁹⁾。この量子サイズ効果は、電子構造のバ

ンド構造から分子軌道への変化として理解できる。バルクにおいては無限数の原子軌道の重なりからできあがった価電子帯と伝導帯として記述される電子構造が10nm以下への粒径の微小化に伴い離散化し、最終的には完全に分裂した分子軌道となる。この電子構造の離散化は禁制帯幅の拡張を引き起こす結果、吸収スペクトルの短波長シフトが観測される。有機溶媒中に分散された状態では、半導体超微結晶の電子準位と有機溶媒分子の分子軌道が隔たっているため完全な電子閉じ込め状態が達成され、軌道間エネルギーの変化に加え、離散状態の分子軌道に生じた電子・正孔はその熱的緩和確率が低くホットな状態で留まり、それぞれ還元力および酸化力が向上する(図1)¹⁰⁾。さらに光酸化還元力の向上だけでなく超微結晶の表面状態が光触媒反応にきわめて重要な役割を演

Quantum Box

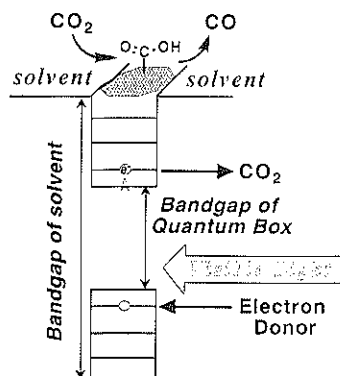


図1 量子箱触媒の概念図

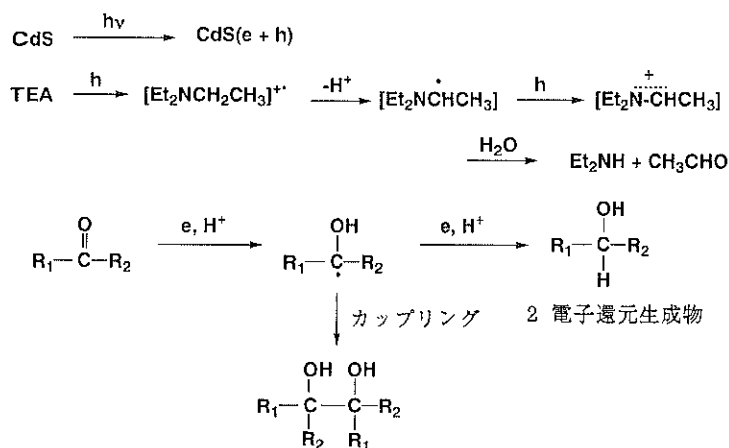
じる。筆者らはこのように特徴づけられる化合物半導体のナノサイズの超微結晶粒子を光触媒としての観点から量子箱触媒と規定している。本稿は、量子箱光触媒の光触媒作用をその還元力のみならず表面の化学構造および

その基質との相互作用から論じる。

2. 硫化カドミウムを光触媒とした有機化合物の酸化還元反応

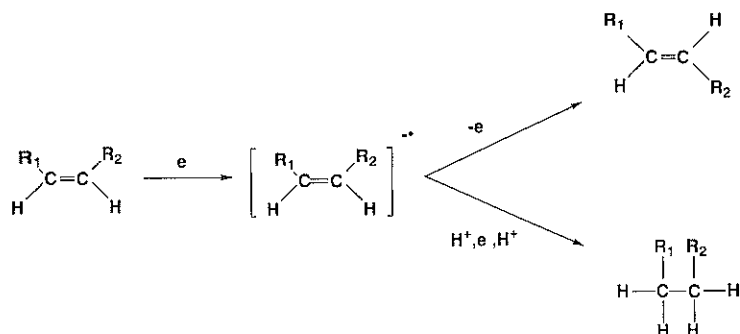
2.1 硫化カドミウムのエネルギー構造

従来、硫化カドミウム (CdS) のフラットバンドポテンシャルの値は -1.0V vs. SCE とされ、一般的にも受け入れられていた¹¹⁾。多くの有機化合物はこの電位では還元されない。すなわちCdSは有機化合物の光還元触媒としては適さないことになる。しかしながら、筆者らは試薬として入手可能な数マイクロメーターの粒径分布を有するいわゆるバルク状態にある高純度CdS(CdS-Ald)が有機カルボニル化合物の還元反応に対して効率の良い光触媒作用を示すことを見出した¹²⁾。この光反応ではトリエチルアミンを電子源として用いると2電子還元体としてアルコール体および1電子還元体としてピナコール体が生成する(スキーム1)。一方、マレイン酸ジメチルおよびシス-p-シアノシンナモニトリルなどの電子欠



1 電子還元カップリング生成物

スキーム 1



スキーム 2

損型オレフィンはトランス体への異性化反応を受けつつジヒドロ体へ還元される(スキーム2)^{13~15)}。その後、CdSのフラットバンドポテンシャルはMeissnerらにより-1.80V vs. SCEという値が報告され¹¹⁾、筆者らが見出したCdSのもつ光触媒作用は、この電位の正当性を支持した。すなわちCdSはバルク状態でも、可視光励起によって高い光還元力を有することがわかってきた。ナノサイズのCdS超微結晶となるとそのエネルギー構造のみならず、その表面構造が光還元触媒作用に対して重要な役割を果たし、バルクのCdSには見られない顕著な特異性が現れる。

2.2 硫化カドミウム超微結晶の調製と量子サイズ効果の発現

超微結晶CdSは $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ と Na_2S をそれぞれ当量

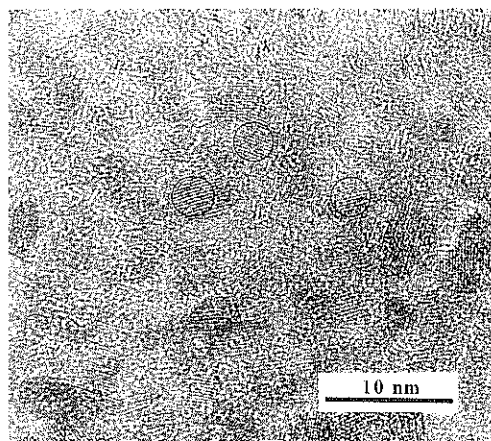


図2 CdS-0の透過型電子顕微鏡写真

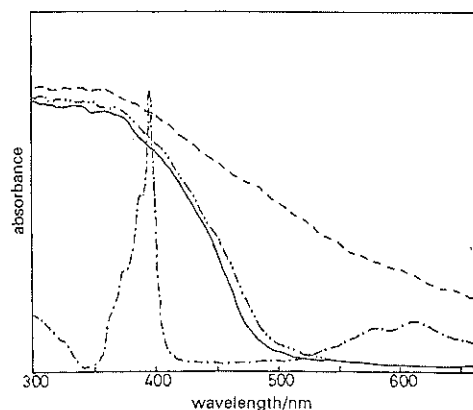


図3 CdS-0分散液(メタノール中)の吸収スペクトル; (—) 照射前, (---) トリエチルアミン存在下で照射後, (- - -) 照射し, MV^{2+} を添加, (·····) 照射し, 酸素導入

含むメタノール溶液を氷冷、アルゴン雰囲気下で混合・攪拌することにより、透明黄色の溶液として調製される¹⁶⁾。このようにして得た溶液は2~5nmの粒径のCdS超微結晶(正方晶系)のコロイドを含有することが透過型電子顕微鏡による観察から確認できる(図2)¹⁷⁾。図3はその吸収スペクトルを示す。吸収端は500nm以下で、バルクCdSの吸収端(530nm付近)に比較して明らかに短波長シフトが見られ、この超微結晶では量子サイズ効果が発現していることが示される。以下このCdS超微結晶をCdS-0、バルクCdSをCdS-Ald(Aldrich, 99.999%)と呼ぶこととする。

CdS-0およびCdS-Ald両者ともカルボニル化合物およびオレフィンの光還元触媒作用において高い活性を示す。しかしながらここで着目すべき特徴は、カルボニル化合物の還元においてCdS-0では2電子還元反応によりジヒドロ体が選択的に生成するのに対し、CdS-Aldではむしろ1電子還元反応が優先的に進行し、ピナコール体を与えることである(スキーム1参照)。

2.3 光照射下における硫化カドミウム超微結晶の表面構造変化と光還元触媒作用

前節に述べたCdS-0の光還元触媒作用における特異的な連続2電子還元光触媒作用を表面構造との関連から論じる。CdS-0はTEAの共存下で可視光照射するとブラウンに色調が変化し、その結果長波長領域における吸収が増加する(図3)。しかも、酸素を加えることにより、この吸収スペクトルは照射前のものに戻り、一種のフォトクロミズムを示す。また、光照射後のCdS-0にメチルビオローゲン(MV^{2+})を加えると、 MV^{2+} は $\text{MV}^{•+}$ に還元されて溶液は青色を呈する(図3)。これらの現象はCdS格子表面に還元力の高いCdクラスター(Cd^0)が析出するためである¹⁸⁾。光照射による色調変化はバルクCdSには見られないことから、この光照射による表面上への金属析出はナノサイズ超微結晶に特有の現象であることがわかる。また、過剰の S^{2-} 共存下では Cd^0 析出が起こらないことから、この Cd^0 析出は格子表面上のS欠陥近傍で起こると推定される。 Cd^0 析出の概念を図4に示した。励起電子は捕捉サイトであるS欠陥にトラップされ、結果的に Cd^0 を形成する。

このCdS-0における Cd^0 析出と連続2電子還元触媒作用は密接な関係をもっている。マレイン酸ジメチルを基質としたCdS-0光触媒系において、光照射初期に起こる Cd^0 生成を MV^{2+} の還元量により調べると連続2電子還元反応生成物であるコハク酸ジメチルの生成は、 Cd^0 生成と同期している。また、前もって光照射を行い、 Cd^0 を析出させたCdS-0を光触媒として反応を行えば、反応初期から連続2電子還元生成物の生成が効率よく進

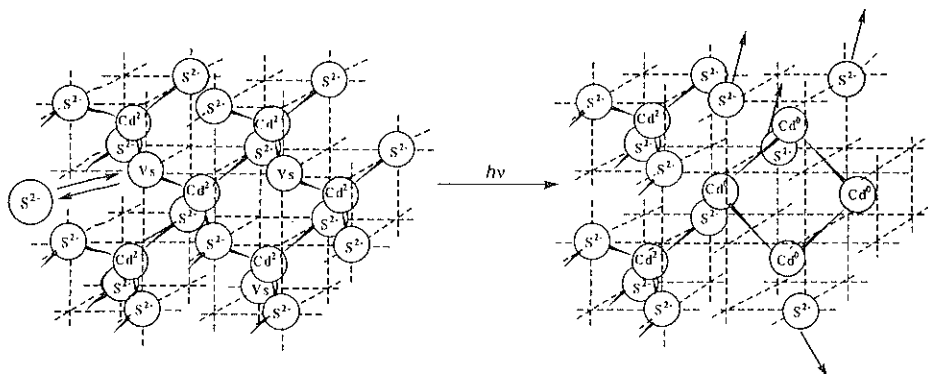


図 4 Cd^0 生成の機構

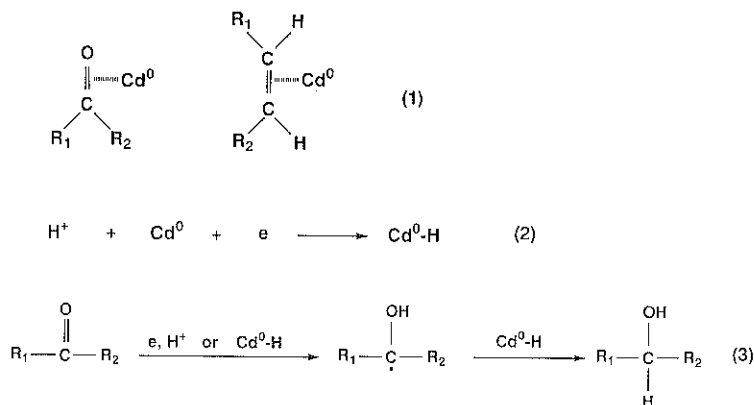
行する。これらの実験結果から、 CdS-0 の光触媒作用において連続2電子還元反応が進行するのは光照射下で格子表面上に析出した Cd^0 が関与する。

2.4 連続2電子還元反応の起源

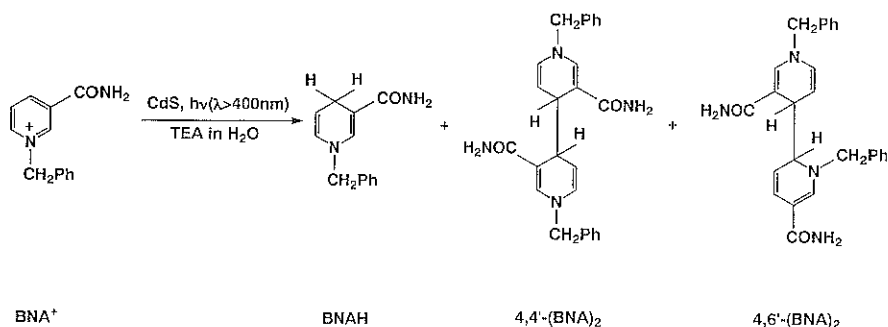
表面 Cd^0 が連続2電子還元反応を選択的に進行させる機構として現在のところ二つが考えられる(スキーム3)。すなわち 1) 電子不足のカルボニル基またはオレフィンが Cd^0 と強い相互作用を起こす結果、 Cd^0 を通し

た電子移動に対する過電圧の減少が起こり、連続電子移動の促進が起こる(スキーム3, 1式), 2) Cd^0 上に吸着した水素原子が還元に関与する(2, 3式)。

これらの機構に関する知見を得る目的で BNA^+ を基質とした反応を CdS-0 光触媒系において試みた。 BNAH/BNA^+ は生体系における重要な補酵素のレドックス系モデルであり、酵素系¹⁹⁾ またはロジウムピリジン錯体²⁰⁾ を用いたヒドリド移動を経由する場合、2電子還元体で

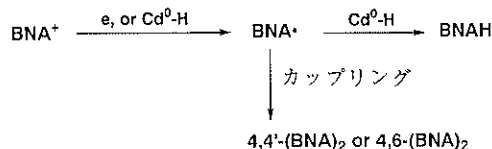


スキーム 3



スキーム 4

あるBNAHを与えるが、電解還元ではラジカル中間体のカップリングによる二量化反応が主反応である(スキーム4)²¹⁾。したがって、このモデル化合物である BNA^+ の反応の生成物の検討から還元反応機構について知ることができる。実際、CdS-0を用いて反応を行うと、スキーム4に示したような2電子還元体(BNAH)および1電子還元体の2種のカップリング生成物(4,4'-(BNA)₂, 4,6-(BNA)₂)が生成した。予想どおりCdS-0ではCdS-Aldに比較してBNAHの選択性が高い。光照射中の析出 Cd^0 と生成物分布を調べると、光照射につれて Cd^0 量が増加し、それとともにBNAHの生成も加速することがわかる。以上の反応生成物分布は、CdS-0ではヒドリドまたは水素原子移動のかかわる還元反応経路が機能していることを示している。これが Cd^0 の析出量と関連していることから、連続2電子移動還元活性種はCd-Hであり、ここではスキーム5に示したような1電子還元によ



スキーム5

る $\text{BNA}\cdot$ の生成とそれに続くCd-Hからの水素原子移動による還元機構が妥当であろう。

2.5 表面 Cd^0 クラスター析出を利用した光触媒反応の制御

以上、超微結晶CdS-0では表面に生成する Cd^0 上で

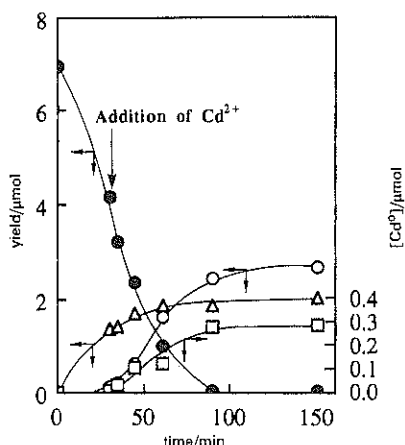


図5 CdS-0 光触媒によるベンゾフェノン還元反応の生成物制御

反応開始後、30分に $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ を加えた。(●)ベンゾフェノン、(Δ)ベンズピナコール、(○)ベンズヒドリド、(□) Cd^0

連続2電子還元反応が選択的に進行することを明らかにし、その機構について論じた。この知見を基にすれば、CdS-0光触媒系の生成物制御が可能になる。すなわち、過剰の S^{2-} を加えれば Cd^0 析出が抑制され、1電子還元が進行する。一方、 Cd^{2+} を過剰に加えれば、逆に Cd^0 析出を促進することができ、連続2電子還元を選択的に起こすことが可能となる。図5には実際に反応途中で Cd^{2+} を添加することにより Cd^0 の生成を促進させ添加前ではほとんど見られなかったベンズヒドリドの生成(2電子還元)へスイッチすることができる。

このようなCdS-0光触媒作用の制御は光強度によっても可能である²²⁾。オレフィンの光還元において照射光の相対強度を変化させると、異性化反応速度は光強度にほぼ比例するが、2電子移動還元反応は光強度の増加とともに急速に促進される。CdS-0上における Cd^0 の生成速度は光強度に2次で依存することが明らかとなり、還元反応の光強度への強い依存性は Cd^0 生成速度によって決定されていることが明らかとなった。

3. 金属硫化物量子箱光触媒による二酸化炭素の還元反応

3.1 量子サイズ効果の発現と CO_2 の光還元

以前、筆者らはZnS-0による水中での CO_2 の光還元を報告した^{23,24)}。この反応は還元力の強い次亜リン酸を電子源とするためにDown-Hillの反応となる。一方、 S^{2-} および SO_3^{2-} の両者を電子源とする CO_2 の光還元では、光合成細菌の人工化としてとらえられるが量子収率はあまりよくない^{23,24)}。これに対して、有機溶媒中で調製した金属硫化物ナノ超微結晶は、トリエチルアミンを電子源とすることにより光触媒として機能し、 CO_2 の還元および CO_2 分子の有機物への固定を高効率で行うことができる²⁵⁻²⁸⁾。たとえば、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中に $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ を溶解し、氷温に冷却しながら硫化水素を吹き込むことによって、平均粒径2nm程度で立方晶系を有するZnSの超微結晶が得られる(ZnS-DMF)。このZnS-DMFは、TEAなどの電子供与体共存下で CO_2 を飽和させ、紫外光を照射するとギ酸およびCOを得ることができる。この反応系の効率是非常に高く、ギ酸だけの量子収率でも0.14($\lambda=302\text{nm}$)に達する。また、カドミウム塩を用いて同様な方法で調製したナノ構造の硫化カドミウム超微結晶(CdS-DMF、粒径3~5nm、六方晶系)は、可視光で駆動する CO_2 還元光触媒として機能し、COを選択的に生成する。すなわちZnS-DMFとCdS-DMFでは、 -2.1V vs. SCE というきわめて卑な還元電位²⁹⁾を有する CO_2 分子への電子注入が可能である。しかしながら、二つの光触媒で生成物が異

なるのは表面構造に依存する CO_2 分子の吸着状態が鍵を握っているからである。

3.2 ZnS-DMF の表面欠陥と CO_2 光還元触媒作用

ZnS-DMF による CO_2 光還元反応においてはギ酸が光照射とともに生成し、ほぼ同量のジエチルアミンが同時に生成する^{27,28)}。すなわち、ここでは TEA が電子供与体として働き、 CO_2 の還元反応が進行していることを示している。硫化水素過剰下で調製した ZnS-DMF では CO 生成量は無視できるほど小さい。この系に過剰の Zn^{2+} イオンを加えることにより、CO 生成が顕著に増加する。少量の Zn^{2+} の添加はギ酸生成を促進するが、添加量を増加させるとギ酸生成は抑制され代わりに CO および H_2 の生成が増加する。ここではトータルの光還元反応の効率は大きく変化せず、生成物選択性が表面構造に敏感に影響を受けることが明らかである^{27,28)}。過剰な Zn^{2+} イオンの導入は表面に S 欠陥を導入すると考えられる。また、 CO_2 のフリーなラジカルアニオンが生成した場合に予想されるシュウ酸の生成が見られない。したがって、この系における CO_2 還元は単純な電子移動機構ではなく、吸着状態を重要な中間体として進行していることが強く示唆される。

3.3 量子化学計算による表面構造と CO_2 吸着

現在のところ直接観察による ZnS-DMF の表面構造および CO_2 の吸着状態に関する情報は得られていない。そこで量子化学計算を援用し、その安定化構造および電荷分布、表面の S 欠陥のそれらに対する影響を検討した。計算には密度汎関数法 (deMon)³⁰⁾ を用いた。ZnS-DMF 表面のモデルとして Zn_3S_3 および Zn_3S_2 クラスタをそれぞれ完全な表面と S 欠陥表面に対して用いた。モデル

中のそれぞれの原子の座標は ZnS 六方晶系について決定されたものを用いた。末端の Zn および S 原子の原子価を H 原子により飽和させた。構造最適化は吸着させた CO_2 分子だけについて行った。

図 6 に、中性状態における完全表面、S 欠陥表面、およびそれぞれのアニオン状態に CO_2 を吸着させたときの最適化構造を示した。中性状態で、完全表面および S 欠陥表面に吸着した CO_2 についてそれぞれ 9.2 および 7.7 kcal/mol の安定化エネルギーが得られた。これらのエネルギーは CO_2 と表面 Zn イオンとの比較的弱い相互作用に対応し、 CO_2 分子もほとんど直線構造を保っている。

一方、アニオン状態では、安定化エネルギーが 11.3 および 13.6 kcal/mol となり、負電荷の分布が CO_2 分子上に現れ、これに伴い CO_2 分子も曲がり構造で安定となる。S 欠陥表面上の CO_2 分子では完全表面上より負電荷分布が大きくなる。S 欠陥表面上における CO_2 吸着で、安定化エネルギーおよび CO_2 への負電荷移動程度が最大となるため、S 欠陥の存在および吸着に伴う負電荷の移動が協力することにより CO_2 を活性化し、還元に導いていると現時点では推定している。

ここまで述べてきた実験結果と量子化学計算の結果から、ZnS-DMF 表面における CO_2 の還元機構についてスキーム 6 のように考えている。すなわち完全表面では CO_2 は Zn に吸着し、伝導帯電子を受け取ると同時に隣接した S 原子上に生成する H 原子を奪ってギ酸となる。一方、S 欠陥表面では欠陥に隣接した Zn に吸着した CO_2 は伝導帯電子を受け取り、さらにもう 1 分子の CO_2 が吸着 CO_2 と付加体を形成し、続いて電子を受け取り CO

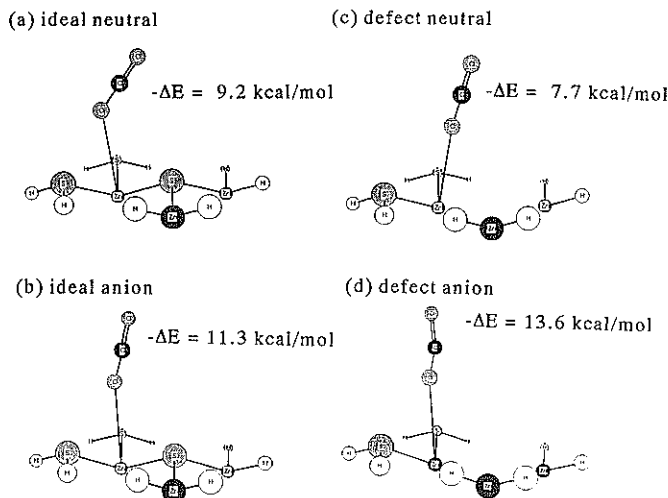
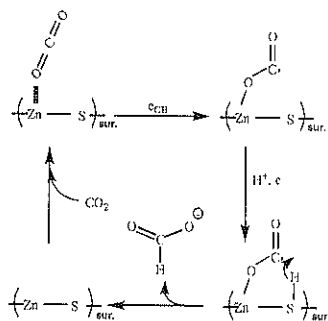
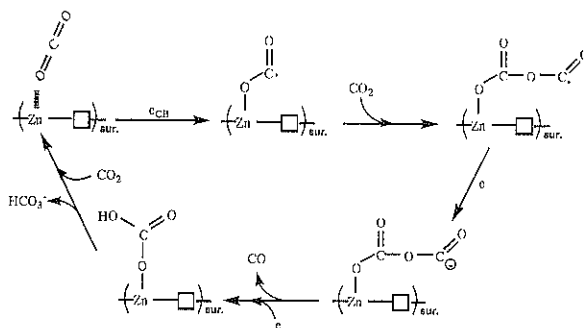


図 6 ZnS クラスタ上への CO_2 分子の吸着最安定化構造

(a) 完全表面



(b) S欠陥表面



スキーム 6

を生成する。S欠陥の存在がこのような吸着 CO_2 の反応の行方を決定している。

4. おわりに

金属硫化物の光触媒作用を量子箱触媒としてとらえた筆者らの成果を述べた。光触媒作用には超微結晶化に伴う量子サイズ効果に基づく強力な還元力の発現だけでなく、表面の構造と反応基質の表面における吸着状態が重要であることがわかってきた。現在、超微結晶の表面および内部構造に関する詳細な情報を XAFS および種々の表面分析法により集積し、物性そして光触媒特性との関連を明確化する努力をしている。また、高度な量子化学手法が実験化学者にも利用できるようになり、分子とバルクの谷間にあった半導体超微結晶は分子と同じレベルで理解ができるようになろう。有機溶媒中での光触媒反応では、多くの有機基質を光エネルギーを用いて化学変換できる可能性を秘めている。この量子箱光触媒が光エネルギー蓄積反応、立体制御反応など、高次の制御化学反応系構築のためのひとつの可能性の高い候補となろう。

謝 辞

高分解能電子顕微鏡による金属硫化物超微結晶の直接観察を行っていただきました大阪大学超高压電子顕微鏡センター森博太郎博士および阪田孝夫博士に感謝いたします。密度汎関数による量子化学計算を行い、結果の解釈について詳細なご意見をいただきました京都市立大学小林久芳博士に感謝いたします。ここで紹介した研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)/財団法人地球環境産業技術研究機構 (RITE) の研究委託により行われたものである。

文 献

- 1) M. A. Fox : Top. Org. Electrochem. **1**, 177 (1986).
- 2) M. A. Fox : Top. Curr. Chem. **142**, 71 (1987).
- 3) P. Pichat : "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy" ed. by E. Pelizzetti and M. Schiavello (Kluwer Academic Publishers Amsterdam, 1991) p. 277.
- 4) D. W. Bahnemann : "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy" ed. by E. Pelizzetti and M. Schiavello (Kluwer Academic Publishers

- Amsterdam, 251, 1991).
- 5) M. A. Fox and M. T. Dulay : Chem. Rev. **93**, 341 (1993).
 - 6) P. V. Kamat : Chem. Rev. **93**, 267 (1993).
 - 7) L. Brus : J. Phys. Chem. **90**, 2555 (1986).
 - 8) A. Henglein : Top. Curr. Chem. **143**, 113 (1988).
 - 9) L. Brus : IEEE Journal of Quantum Electronics **QE-22**, 1909 (1986).
 - 10) Y. Wang and N. Herron : J. Phys. Chem. **95**, 525 (1991).
 - 11) D. Meissner, R. Memming and B. Kastening : J. Phys. Chem. **92**, 3476 (1988).
 - 12) T. Shiragami, C. Pac and S. Yanagida : J. Chem. Soc., Chem. Commun. 831 (1989).
 - 13) T. Shiragami, S. Fukami, C. Pac, Y. Wada and S. Yanagida : Bull. Chem. Soc. Jpn. **66**, 2461 (1993).
 - 14) 化学総説, No.33, 有機光化学の新展開, 学会出版センター (1982).
 - 15) T. Shibata, A. Kabamoto, T. Shiragami, O. Ishitani, C. Pac and S. Yanagida : J. Phys. Chem. **94**, 2068 (1990).
 - 16) R. Rossetti, R. Hull, J. M. Gibson and L. E. Brus : J. Chem. Phys. **82**, 552 (1985).
 - 17) T. Shiragami, H. Ankyu, S. Fukami, C. Pac and S. Yanagida : J. Chem. Soc. Faraday Trans. **88**, 1055 (1992).
 - 18) M. Gutierrez and A. Henglein : Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87**, 474 (1983).
 - 19) a) R. DiCosimo, C. H. Wong, L. Daniel and G. M. Whitesides : J. Org. Chem. **46**, 4623 (1981); b) Z. Shaked, J. J. Barber and G. M. Whitesides : J. Org. Chem. **46**, 4101 (1981); c) H. Simon, J. Bader, H. Gunter, S. Newmann and J. Thanos : Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 539 (1985); d) T. Matsue, H. C. Chang, I. Uchida and T. Osa : Tetrahedron Lett. **29**, 1551 (1988); e) Z. Goren, N. Lapidot and I. Willner : J. Mol. Catal. **47**, 21 (1988).
 - 20) a) R. Wienkamp and E. Steckhan : Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **22**, 497 (1983); b) P. Cuendet and M. Grätzel : Photochem. Photobiol. **39**, 609 (1984); c) Y. Aoyama, K. Midorikawa, H. Toi and H. Ogishi : Chem. Lett. 1651 (1987).
 - 21) a) J. Moiroux, S. Deycard and T. Manlinski : J. Electroanal. Chem. **194**, 99 (1985); b) M. A. Jensen and P. J. Elving : Biochim. Biophys. Acta **764**, 310 (1984); c) H. Jaegfeldt : Bioelectrochem. Bioenerg. **8**, 355 (1981); d) Y. Ohnishi and M. Kitami : Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 2674 (1979); e) C.O. Schmakel, K. S. V. Santhanam and P. J. Elving : J. Am. Chem. Soc. **97**, 5083 (1975).
 - 22) T. Shiragami, S. Fukami, Y. Wada and S. Yanagida : J. Phys. Chem. **93**, 12882 (1993).
 - 23) M. Kanemoto, T. Shiragami, C. Pac and S. Yanagida : Chem. Lett. 931 (1990).
 - 24) M. Kanemoto, T. Shiragami, C. Pac and S. Yanagida : J. Phys. Chem. **96**, 3521 (1992).
 - 25) M. Kanemoto, K. Ishihara, Y. Wada, T. Sakata, H. Mori and S. Yanagida : Chem. Lett. 835 (1992).
 - 26) M. Kanemoto, H. Ankyu, Y. Wada and S. Yanagida : Chem. Lett. 2113 (1992).
 - 27) 金本正洙 : 大阪大学大学院工学研究科博士論文 (1994).
 - 28) M. Kanemoto, K. Murakoshi, Y. Wada and S. Yanagida : 投稿中.
 - 29) C. Amatore and J.-M. Savéant : J. Am. Chem. Soc. **103**, 5021 (1981).
 - 30) 小林久芳 : 表面科学 **15**, 198 (1994).