T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	超分子光触媒-半導体複合電極によるZスキーム型光電気化学的CO2還元システムの構築
Title(English)	
著者(和文)	佐原豪
Author(English)	Go Sahara
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10070号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石谷 治,八島 正知,木口 学,火原 彰秀,前田 和彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10070号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　理学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	佐原　豪	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	石谷　治　教授
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	前田　和彦　准教授

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本論文は、超分子光触媒-半導体複合電極による Z スキーム型光電気化学的 CO_2 還元システムの構築と題し、以下の 5 章からなる。

第 1 章 序論 では、本研究の背景と目的について述べた。まず、CO_2 を還元できる光触媒の開発が盛んに研究され始めている理由について触れ、その中でも光増感部と触媒部を架橋配位子で連結した超分子錯体光触媒について詳細に記述した。さらに、天然の光合成中における電子移動システムと、半導体光触媒を用いた水の酸化反応についても記述し、両者を複合化させることによる、水を電子源とした Z スキーム型光電気化学的 CO_2 還元システムの構築についての可能性と指針について記述した。また、本研究とは別の機構で進行する CO_2 還元システムについての概説を述べ、それと比べた本研究の新規性、優位性について記述した。

第 2 章 光電気化学的 CO_2 還元システムの構築 では、多孔質 NiO 電極の作製及び、光増感部に吸着基としてメチルホスホン酸基を有する Ru(II)錯体、触媒部に Re(I)トリカルボニル錯体を有する Ru(II)-Re(I)超分子錯体光触媒と、p 型半導体である NiO 電極を複合化させることによる、光電気化学的 CO_2 還元について述べた。この複合電極中において、Ru(II)錯体の励起に伴い、NiO の価電子帯から Ru(II)錯体の励起状態へ向けて電子移動が進行することが明らかとなった。また、この光電子移動には、p 型半導体-溶液界面のバンドベンディングが重要な寄与を果たしていることが明らかとなった。また、ここで注入される電子を電子源として、可視光により光電気化学的 CO_2 還元を駆動し、選択的に CO_2 を CO へと変換できることが示された(TN_{CO} = 32, *F*red = 71% at -1.2 V vs. $Ag/AgNO_3$)。種々のコントロール実験から、この反応は、NiO から Ru(II)錯体に注入された電子が、さらに Re(I)錯体上に移動することで、Re(I)錯体上で進行することが分かった。この CO_2 還元反応系は、Ru(II)-Re(I)錯体を用いた CO_2 還元反応において、犠牲還元剤ではなく、電極から供給される電子を用いて反応を行った初めての系である。

第 3 章 水中における光電気化学的 CO_2 還元反応 では、第 2 章で得られた知見を元にした、上記の光電気化学的 CO_2 還元反応の水中への適用について述べた。NiO と、Ru(II)-Re(I)超分子錯体光触媒を複合化させた光電極は、水中においても可視光照射により選択的に CO_2 を CO へと還元できることが示された。この反応は、金属錯体を用いて光電気化学的な CO_2 還元反応を駆動した初めての例である。また、その失活過程についても詳細に検討した。光電気化学反応終了時には、その光電流は 10 分の 1 以下にまで減少していたものの、XPS、ATR-IR、及び CV の結果から、約半数の金属錯体が、その基本構造を維持したまま残存していることが明らかとなった。従って、表面に分解・脱離による表面上の金属錯体の減少のみならず、電極上の金属錯体の密度の減少が触媒反応の失活に寄与していることが示唆された。

第 4 章 Z スキーム型電子移動を利用した光電気化学的 CO_2 還元 では、第 3 章までの研究で確立された水中における光電気化学的 CO_2 還元反応と、水の酸化反応の複合化について述べた。水の酸化反応を駆動する光電極としては、その伝導帯電位が NiO の価電子帯電位と比べて十分に負側に位置し、かつ可視光駆動による光電気化学的な水の酸化が報告されている TaON を選択した。助触媒として CoO_x を担持した TaON 電極は、水中において高いファラデー効率(~90%)で光電気化学的な酸素生成を駆動した。この電極を NiO-金属錯体複合電極と導線で連結し、Nafion で区切られた 2 室セルに導入した。両セル間の pH 差に起因するケミカルバイアス(0.11 V)と、電気的な外部バイアスを印加した条件下において、両電極に対し可視光を照射したところ、NiO-金属錯体電極からの CO の生成と同時に、CoO_x/TaON からの酸素生成が確認された。^{18}O を用いた標識実験により、酸素は水の酸化により生成していることが明らかとなり、可視光により駆動する、水を電子源とした CO_2 還元システムの構築に成功した。この反応は、金属錯体を用いた CO_2 の光還元系の中で、水を電子源として用いた初めての系である。

第 5 章 結言 では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義、及び将来展望について述べた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　理学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	佐原　豪	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	石谷　治　教授
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	前田　和彦　准教授

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

In this thesis, titled as "Constructing Z-scheme type photoelectrochemical CO_2 reduction using supramolecular photocatalyst-semiconductor electrode", photoelectrochemical CO_2 reduction using Ru(II)-Re(I) type photocatalyst immobilized on p-type semiconducting NiO coupled with water oxidation on CoO_x loaded TaON. As a result, photoelectrochemical CO_2 reduction coupled with photoelectrochemical water oxidation successfully developed. This thesis consists of five chapters.

In chapter 1, general introduction, superiority and significance of this research were described.

In chapter 2, immobilization of Ru(II)-Re(I) supramolecular photocatalyst consisting of $Ru(N^\wedge N)_3$ type photosensitizer and Re tricarbonyl catalyst on NiO electrode via phosphonate group introduced on photosensitizing unit. This hybrid electrode drove photo-induced electron transfer from valence band of NiO to the excited state of the photosensitizer resulting in forming reduced species of the photosensitizer. By using this electron transfer, photoelectrochemical CO_2 reduction proceeded (TN_{CO} = 32, F_{red} = 71%) in DMF-triethanolamine mixed solution.

In chapter 3, photoelectrochemical CO_2 reduction in aqueous condition was discussed. NiO electrode hybridized with Ru(II)-Re(I) photocatalyst also drove photoelectrochemical CO_2 reduction (TN_{CO} = 22, F_{red} = 59%) in $NaHCO_3$ aqueous solution. Surface analysis of the electrode after CO_2 reduction revealed that about half amount of the metal complex remained on NiO surface even after CO_2 reduction.

In chapter 4, hybridization of the photoelectrochemical CO_2 reduction with water oxidation using CoO_x/TaON electrode was investigated. CoO_x/TaON drove photoelectrochemical water oxidation with visible light irradiation (F_{ox} = 89%). Constructing two electrode system using CoO_x/TaON and NiO electrode hybridized with Ru(II)-Re(I) photocatalyst, simultaneous production of O_2 and CO proceeded by irradiating visible light to both electrodes with 0.3 V bias. Thus, CO_2 reduction system using water as an electron donor was successfully constructed.

In chapter 5, the conclusion of this thesis was described.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).