

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	固体表面上に固定した超分子光触媒によるCO ₂ 還元光触媒反応
Title(English)	
著者(和文)	斎藤大暉
Author(English)	Daiki Saito
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11902号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石谷 治,前田 和彦,岩澤 伸治,河野 正規,腰原 伸也,小池 和英
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11902号, Conferred date:2021/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

固体表面上に固定した超分子光触媒による CO₂還元光触媒反応

東京工業大学 理学院 化学系 エネルギーコース

斎藤 大暉

【序論】

近年、地球温暖化およびエネルギー・炭素資源の枯渇の問題の総合的な解決法として、太陽光をエネルギー源として、CO₂を工業的に有用な炭素化合物に変換する「人工光合成」に注目が集まっている。人工光合成の手段の一つとして、金属錯体光触媒を用いた CO₂の多電子還元反応が盛んに研究されている。特に金属錯体を固体材料と複合化させたハイブリッド光触媒は、これまで金属錯体のみでは実現が困難であった光捕集や水の酸化反応などの機能を同時に発現することができるため、実用的な人工光合成の実現に向けて重要な研究対象である。より高活性なハイブリッド光触媒を開発するためには、固体表面上で CO₂還元を高効率に駆動する金属錯体光触媒の特性や条件についての情報が必要となる。しかしながら、固体表面上に固定化させた金属錯体の光触媒特性はこれまで系統的に研究されておらず、固体表面上で効率よく駆動する金属錯体の設計開発指針は明確になっていない。

そこで本研究では、不導体表面上に固定した金属錯体の光物理的性質および光触媒特性を詳細に検討することとした。 $[\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3]^{2+}$ 型光増感錯体($\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = ジイミン配位子)と $\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3\text{Br}$ 型または $\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 型触媒部を架橋配位子により連結した超分子光触媒 (**RuRe** 及び **RuRu**) を、不導体であり光不活性なアルミナ表面に担持し、その吸着密度を制御することにより錯体間の平均間距離を系統的に変化させ、各平均間距離と光物性および光触媒特性の相関について詳細に検討した(図 1)。

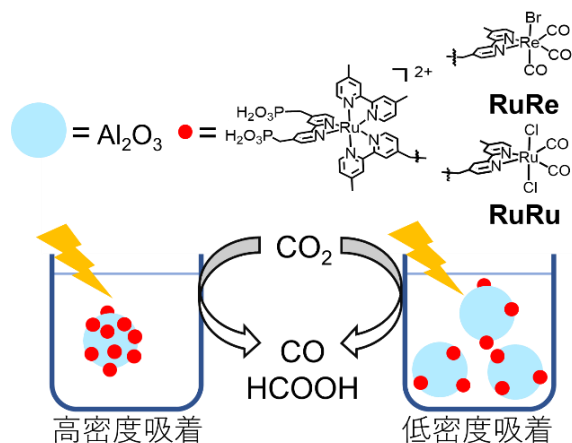


図 1. **RuRe** もしくは **RuRu** の吸着密度を変化させてアルミナ表面上に固定化した複合体 (**RuRe**/Al₂O₃, **RuRu**/Al₂O₃) の CO₂還元光触媒反応。

【実験】

アルミナ粒子の表面に、**RuRe** または **RuRu** を種々の密度で吸着させた複合体 (**RuRe**/Al₂O₃ または **RuRu**/Al₂O₃) を作製した。これらの複合体の発光特性を検討した。1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide (BNAH) を犠牲還元剤として含むジメチルアセトアミド/トリエタノールアミン(DMA/TEOA)混合溶液に、種々の吸着密度で担持した複合体を懸濁させ可視光を照射することで CO₂還元光触媒反応を行った。

【結果と考察】

RuRe/ Al_2O_3 を用いて光触媒反応を行った結果、何れの吸着密度を用いても CO がほぼ選択的に生成した (図 2)。錯体同士が十分に離れて吸着している低い吸着密度 ($5 \mu\text{mol g}^{-1}$) においても、 CO 生成のターンオーバー数 (TON) は 60 程度となったことから、1 つの **RuRe** が順次的に 2 回光吸収と BNAH による還元的消光を繰り返すことで進行する単分子的な機構により CO_2 を還元できることが明らかになった。一方、**RuRe** 錯体の Ru 増感部と Re 触媒部のモデル単核錯体 (**Ru** および **Re**) をアルミナ表面上に共吸着させ、同様な条件において CO_2 還元光触媒反応を行ったところ、**RuRe** と比較して、 CO 生成量と CO 生成の選択性がともに大幅に減少した。特に、**Ru** と **Re** を低密度で吸着した複合体からは CO がほとんど生成しなかった。以上の結果より、固体表面上に固定化された環境下では、光増感部と触媒部を連結する

架橋配位子を経由した分子内電子移動は効率良く進行するが、錯体間の分子間電子移動は非効率である事がわかる。言い換えると、光増感部と触媒部を連結した超分子光触媒は、還元状態における分子内電子移動が高速で進行するため、固体表面における CO_2 還元光触媒としての優位性が強く発現することが明らかになった。

RuRe の吸着密度が高くなるにつれて、光触媒反応初期における CO 生成のターンオーバー頻度 (TOF) が小さくなった。この原因は、近傍に存在する他の **RuRe** による励起状態の自己消光と、立体障害による、光励起させた **RuRe** の BNAH による消光阻害であることが明らかになった。一方、光触媒の耐久性は吸着密度が大きくなるにつれて向上した。すなわち、錯体同士が接しない $5 \mu\text{mol g}^{-1}$ の低吸着密度では、光照射 15 時間で光触媒活性がほとんど失われているのに対し、錯体同士が密接して

いる $50 \mu\text{mol g}^{-1}$ 以上の高密度吸着の場合、光照射 60 時間においても持続的に CO が生成した。また、低密度で **RuRe** が吸着した **RuRe**/ Al_2O_3 に、追加で光増感モデル単核錯体 **Ru** を高密度に共吸着させて光触媒反応を行ったところ、長時間の光照射においても持続的に

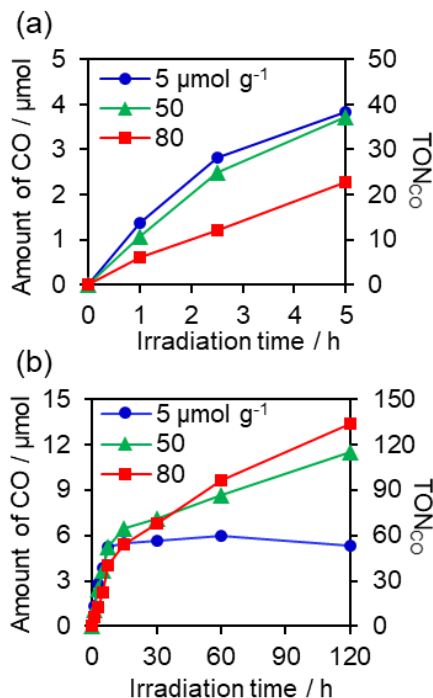


図 2. **RuRe**/ Al_2O_3 を用いた光触媒反応における CO 生成の経時変化。(a) 光照射 5 時間 (b) 光照射 120 時間

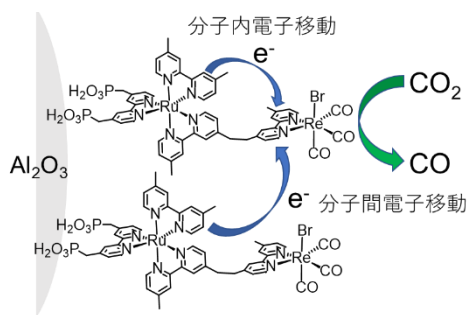


図 3. **RuRe**/ Al_2O_3 の CO_2 還元光触媒反応。

CO が生成し、60 時間後の光触媒回転数は約 700 となった。この光触媒回転数は **Ru** を吸着しない系と比較して 10 倍以上である。以上の結果より、**RuRe** は、固体表面上において単分子的に光触媒として機能するのに加え、光還元された隣接の **RuRe** からの分子間電子移動により 2 つ目の電子を受け取ることで CO₂ の 2 電子還元をより効率よく駆動することが明らかになった (図 3)。

続いて、触媒部として Ru 錯体を有する **RuRu** をアルミナ表面上に担持して光触媒反応を試みた。Ru 触媒は多くのハイブリッド光触媒の CO₂ 還元触媒として用いられ、高い CO₂ 還元活性を示すことが報告されている。そのため、固体表面上に固定化された金属錯体の CO₂ 還元光触媒活性に与える影響として、前半の **RuRe**/Al₂O₃ で述べた光電子移動過程による寄与だけでなく、触媒部固有の特性が光触媒反応に影響を与えることが考えられる。種々の密度で超分子光触媒が吸着した **RuRu**/Al₂O₃ を用いて CO₂ 還元光触媒反応を行い、CO₂ 還元生成物を調べたところ、何れの場合も HCOOH が主に生成した (図 4)。この場合、**RuRu** の吸着密度が低いサンプルでも長時間持続的な CO₂ 還元反応が進行した。この結果より、**RuRu** は、単分子的な機構でしか進行できない状況においても耐久性良く CO₂ 還元を駆動する光触媒として機能することが分かる。しかし反対に、**RuRu** の吸着密度が高くなるにつれて CO₂ 還元生成物の生成量は減少した (図 4)。光触媒反応後のサンプルをろ過することで得た固体の紫外可視拡散反射スペクトルを測定したところ、錯体の吸着密度が高くなるに従って、Ru 錯体が重合した多核ポリマーに由来する 600-800 nm の吸収がより強く観測された。これは、高密度で吸着した **RuRu**/Al₂O₃ において、光触媒反応中に生成した触媒部の還元種が隣接する他の触媒部と結合を形成することで重合反応が進行したことを示している。以上の結果より、吸着密度が高い **RuRu**/Al₂O₃ では、Ru 錯体ポリマーが生成することにより光触媒活性が失活しことが分かった。

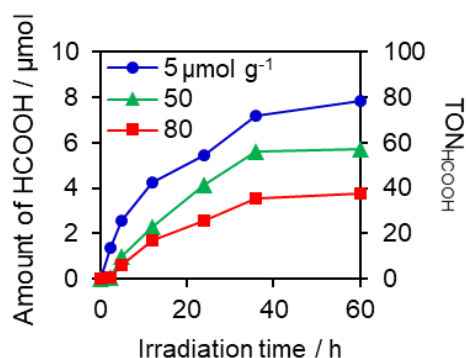


図 4. **RuRu**/Al₂O₃ を用いた光触媒反応における HCOOH 生成の経時変化。