

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	金属錯体-半導体複合系によるZスキーム型光触媒の創製
Title(English)	
著者(和文)	関澤佳太
Author(English)	Keita Sekizawa
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9234号, 授与年月日:2013年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石谷 治
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9234号, Conferred date:2013/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:Osamu Ishitani
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

(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)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(理学)
学籍番号： Student ID Number			指導教員(主)： Academic Advisor(main)	石谷 治
学生氏名： Student's Name	関澤 佳太		指導教員(副)： Academic Advisor(sub)	前田 和彦

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文では、「金属錯体-半導体複合系による Z スキーム型光触媒の創製」と題し、全 4 章で構成した。

第 1 章「序論」では、本研究の背景と意義について述べた。現在人類が直面しているエネルギー資源および炭素資源の不足と地球温暖化問題について指摘し、その対策としての光触媒による人工光合成システムの構築の意義を記述した。また、金属錯体光触媒および半導体光触媒の現状を概観し、CO₂ 還元光触媒として用いる場合の問題点について指摘した。これらの問題の解決策の一つとして、順次的な 2 光子励起により駆動する Z スキーム型光触媒の有用性を示した。これらを背景として、本研究において金属錯体光触媒と半導体光触媒を融合させた Z スキーム型の光触媒の創製することの意義を述べた。

第 2 章「金属錯体-半導体界面における電子移動の方向性制御」では、金属錯体-半導体複合系 Z スキーム型光触媒を創製するために、特に重要となる、金属錯体-半導体界面の 2 つの方向の電子移動の制御法、すなわち、Z スキーム型光触媒において阻害過程となる金属錯体の励起状態から半導体の伝導帯への電子移動の抑制する方法と、目的とする方向の半導体から金属錯体の励起状態への電子移動の促進する方法を示した。それぞれの方向の電子移動効率は、二酸化チタン(TiO₂)または酸化窒化タンタル(TaON)の表面上に結合したルテニウム錯体の発光消光を観測することで評価した。この方法で見積もられた電子移動効率を、半導体表面の pH およびルテニウム錯体の配位子を変更した場合について系統的に比較することで、各方向の電子移動を制御するための考察を行った。これにより、金属錯体の励起状態から半導体の伝導帯への電子移動は、金属錯体の励起状態の酸化電位を半導体の伝導帯に対してより卑側に位置させることで抑制されることを明らかにした。さらに、理論計算と併せた考察により、金属錯体の励起状態の電子分布を半導体表面から遠ざけることでも電子移動が抑制されていることも示した。目的とする半導体から金属錯体の励起状態への電子移動は、金属錯体の励起状態の還元電位を半導体の伝導帯電位に対してより卑側にすることで促進されることを明らかにした。さらに、半導体表面に銀微粒子を担持すると、この向きの電子移動はさらに促進されることもわかった。

第 3 章「金属錯体-半導体複合系による Z スキーム型 CO₂ 還元光触媒の開発」では、金属錯体光触媒と半導体光触媒を連結した複合体の CO₂ 還元光触媒反応について述べた。強い犠牲還元剤中で CO₂ 還元を駆動するものの、還元力の弱いメタノール中では反応を進行させることができないルテニウム二核錯体と、メタノールの酸化を駆動するものの、CO₂ 還元反応を進行させることができない半導体光触媒 TaON を組み合わせた複合体を構築した。この複合系光触媒により、可視光のみを利用して、メタノールを電子源として CO₂ を HCOOH へと還元することに成功した。この光触媒反応が進行していることは、詳細な参照実験及び同位体標識実験により明確にすることができた。この反応のギブズエネルギー変化は正であることから、光エネルギー蓄積型の CO₂ 還元反応に、金属錯体光触媒を応用することに初めて成功したことになる。このメタノール中における光触媒特性は、半導体表面に数十 nm の小さい銀微粒子を高分散に担持することで向上することが明らかにした。さらに、銀の代わりに酸化イリジウム(IrO₂)を TaON 表面に担持した複合体光触媒を用いることで、水のみを含む溶液中でも CO₂ の還元を達成した。すなわち、可視光のみをエネルギー源として、水を電子源とした CO₂ 還元反応を駆動する光触媒の開発に初めて成功した。

第 4 章「結言」では、本研究で得られた成果を総括し、その意義と今後の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 2 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 2 copies of 800 Words (English).

(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
学籍番号 : Student ID Number			指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	石谷 治
学生氏名 : Student's Name	関澤 佳太		指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	前田 和彦

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis reports two main topics: (1) directional control of interfacial photochemical electron transfer between metal complexes and semiconductors, and (2) artificial Z-scheme constructed with a supramolecular metal complex and semiconductor for the photocatalytic reduction of CO₂.

General introduction of the thesis is described in Chapter 1.

In Chapter 2, useful methods for controlling the direction of electron transfer between semiconductor (TiO₂, TaON) and excited Ru tris-diimine complexes were reported. Ru(II) complexes with various diimine ligands were synthesized and adsorbed on the semiconductor powders to make hybrids. The emissions from the Ru complexes on the semiconductors were measured for determining the electron-transfer efficiencies between the excited Ru complexes and the semiconductors of which conduction band energies were controlled by changing pH of the surfaces. Based on this investigation, it can be concluded that the efficiency of the electron injection from the excited Ru complex to TiO₂ can be controlled not only by energy difference between SOMO-2 of the excited Ru complex and the conduction band of TiO₂ but also by electron distribution in the three diimine ligand of the excited Ru complex. In the case of TaON as semiconductor, when both a Ru complex and TaON were photoexcited, electron transfer from TaON to the excited Ru complex was observed. This result indicates that step by step, i.e., Z-scheme type electron transfer proceeded from TaON to the Ru complex.

In Chapter 3, development of a hybrid photocatalyst combining Ru(II)-Ru(II) dinuclear complex, each unit of which works as a photosensitizer or as a catalyst, and Ag loaded TaON was reported. This metal complex - semiconductor hybrid could reduce carbon dioxide with methanol by visible light irradiation producing formic acid and formaldehyde. Detailed investigation of this new photocatalytic system clearly indicated that the CO₂ reduction by methanol proceeds via Z-scheme-type photochemical electron-transfer. Furthermore, another hybrid could work as a photocatalyst for CO₂ reduction even in water.

The conclusion of this thesis was described in Chapter 4.

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 2 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 2 copies of 800 Words (English).