

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,前田 和彦,岡田 哲男,伊原 学,小松 隆之
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:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

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、酸化チタン(TiO₂)または酸化タンタル(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。