

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	金属錯体およびメソポーラス有機シリカ複合系による可視光捕集型光触媒の創製
Title(English)	
著者(和文)	上田裕太郎
Author(English)	Yutaro Ueda
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9713号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石谷 治,小松 隆之,八島 正知,岩澤 伸治,前田 和彦
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9713号, Conferred date:2015/3/26, 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

金属錯体およびメソポーラス有機シリカ複合系による可視光捕集型光触媒の創製

東京工業大学大学院 理工学研究科 化学専攻

上田 裕太郎

[序論]

太陽光をエネルギー源とし、CO₂を有用な化合物に変換する技術、すなわち人工光合成の開発が近年注目されている。そのキープロセスの一つであるCO₂還元光触媒の開発が盛んに行われるようになった。特に、ルテニウム(II)錯体やレニウム(I)錯体を用いた金属錯体光触媒は、犠牲還元剤共存下、高効率にCO₂を光還元することが知られている^[1]。最近では、これら金属錯体光触媒を、半導体光触媒や配位高分子などと組み合わせた複合型CO₂還元光触媒へ応用する研究も行われるようになった^[2]。しかし、金属錯体光触媒に関するこれまでの研究は、そのほとんどが均一溶液中で行われたものであり、固体表面上、すなわち不均一な反応場におけるCO₂還元反応に関する知見はほとんど無い。

メソポーラス有機シリカ(PMO)は、有機シリカの骨格から成るメソ細孔体である。その細孔内に色素を導入すると、光励起されたPMOの有機基から色素へ高効率に光エネルギーが集約されることが報告されている。このような特徴を有するPMOは、光合成の光捕集を人工的に模倣した系として注目される。しかし、PMOの光捕集とCO₂還元反応を複合化した光触媒系の報告例はほとんどなく、報告された光触媒活性は非常に低い^[3]。

本研究では、まず第2章において、金属錯体とシリカ粒子およびメソポーラスシリカとの複合体を合成し、固体表面および細孔空間における金属錯体の光触媒挙動の特殊性およびその反応機構について検討した。さらに、第3章では、可視光を吸収するアクリドン誘導体を骨格としたPMO(図1)の細孔内に、金属錯体光触媒を反応中心として導入することで、天然光合成を模倣した可視光捕集型の新規CO₂還元光触媒の開発を目的とした。

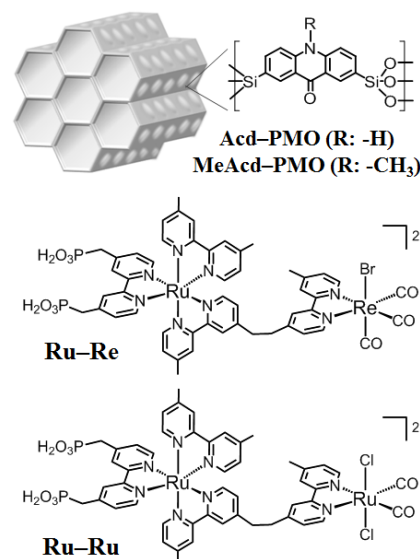


図 1. メソポーラス有機シリカおよび金属錯体(Ru-Re, Ru-Ru)の構造

[結果]

ルテニウム(II)-レニウム(I) またはルテニウム(II)複核錯体(Ru-Re, Ru-Ru)をシリカ粒子に吸着させた各複合体に、犠牲還元剤共存下、可視光を照射すると、光触媒的にCO₂が還元された。各複合体の光触媒特性は、シリカ表面の錯体吸着密度に大きく依存した。その知見を基に、固体表面における各錯体の反応作動原理を明らかにし、反応条件を最適化することで、均一系を上回る高い光触媒能を引き出すことに成功した。また、メソポーラスシリカの細孔内における反応基質の拡散が光触媒活性に与える影響を明らかにし、メソ細孔体を用いた光触媒の設計指針を示した。さらに、可視光吸収特性を有するアクリドン架橋PMOと複合化させることにより、可視光エネルギー捕集型の光触媒系を開発することに成功した。この複合体では、最大125個の有機基から錯体一分子へ励起エネルギーが集約され、そのエネルギーを利用したCO₂還元光触媒反応が進行することを明らかにした。

[参考文献] (1) Ishitani, O. *et al*, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 346.; (2) a) Lin, W. *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 13445.; b) Ishitani, O. *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 4596.; (3) Inagaki, S. *et al*, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 789.