

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

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

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「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」と題し、次の4章から成る。

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  $\text{CO}_2$  を還元できる超分子錯体光触媒が盛んに研究されている背景について触れ、それらを固体材料と複合化することの意義と、その場合の問題点について言及した。さらに、人工光捕集系の開発に関する研究の現状をまとめ、メソポーラス有機シリカと超分子光触媒を複合化することで期待される機能と、解決すべき課題について示した。以上のことを背景とし、本研究では、固体表面や細孔空間における超分子光触媒の光触媒特性の解明と、メソポーラス有機シリカ (PMO) との複合化による可視光捕集型の新規  $\text{CO}_2$  還元光触媒系の開発を目的としたと述べた。

第2章「シリカ表面に固定化された金属錯体の  $\text{CO}_2$  還元光触媒特性」では、ルテニウム(II)-レニウム(I) およびルテニウム(II)複核錯体 (Ru-Re, Ru-Ru) をシリカ粒子にそれぞれ吸着させた複合体の  $\text{CO}_2$  還元光触媒特性について述べた。犠牲還元剤共存下、各複合体に可視光を照射すると、 $\text{CO}_2$  が光触媒的に還元され、Ru-Re を用いると CO が、Ru-Re ではギ酸が選択的に生成した。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。具体的には、Ru-Re は吸着密度の増大に応じて、Ru-Ru は吸着密度の減少に応じて耐久性が向上した。これらの事実から、Ru-Re は二分子が関与する機構、Ru-Ru は単分子的な機構で高効率な  $\text{CO}_2$  還元光触媒反応を駆動することを明らかにした。この知見を基に、複合体の設計を最適化することで、均一系を上回る耐久性を有する不均一光触媒系の開発に成功した。また、メソポーラスシリカ複合体における反応基質の拡散の問題点を明らかにし、細孔内における光触媒反応の活性向上に向けた複合体の新たな設計指針を提案した。

第3章「Ru(II)-Re(I)錯体/メソポーラス有機シリカ複合体の光物性および光触媒特性」では、前章で固体表面上での光触媒特性を明らかにした Ru-Re と、アクリドン架橋 PMO との複合体における可視光捕集特性および光触媒特性について述べた。複合体のアクリドン基が主に吸収する光を照射すると、アクリドン基の光励起状態から Ru-Re への効率の良い励起エネルギー移動が進行することを明らかにした。その結果として、最大 125 個のアクリドン基から Ru-Re 一分子へ励起エネルギーが集約される優れた可視光捕集系の構築に成功した。この複合体を用いて  $\text{CO}_2$  還元光触媒反応を行うことで、可視光捕集により集約された励起エネルギーを利用した  $\text{CO}_2$  還元光触媒反応を駆動することに初めて成功している。光捕集機能を有さないメソポーラスシリカ細孔内の Ru-Re を直接光励起した場合と比較して、その反応速度は約 3 倍から 10 倍向上することが認められている。このことから、PMO の光捕集機能は、Ru-Re を直接光励起するよりも多くの Ru(II) 光増感部の励起状態を生成させることで、内包した Ru-Re の光触媒特性を向上させたと結論づけた。

第4章「結言」では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義について述べた。

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 (理学)
学生氏名 : Student's Name	上田 裕太郎		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	石谷 治 教授
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, the photocatalytic properties of two types of supramolecular photocatalysts in the heterogeneous environment have been reported. The development novel visible-light harvesting system using the hybrids of a Ru(II)–Re(I) complex and periodic mesoporous organosilica have also been reported.

General introduction of this thesis was described in chapter 1.

In chapter 2, a novel heterogeneous photocatalytic system using supramolecular metal complexes (Ru(II)–Re(I) or Ru(II)–Ru(II)) adsorbed on silica materials has been developed and those photocatalysis has been investigated for clarifying the reaction mechanism. The hybrid photocatalysts could photocatalyze CO<sub>2</sub> reduction under visible-light irradiation in the presence of a sacrificial reductant: Ru–Re/SiO<sub>2</sub> could selectively produce CO and Ru–Ru/SiO<sub>2</sub> could selectively produce HCOOH. It has been founded that those photocatalytic activities strongly depended on the adsorbed amount of the metal complexes: high loadings induced a high photocatalytic activity of Ru–Re/SiO<sub>2</sub> and low loadings induced a high photocatalytic activity of Ru–Ru/SiO<sub>2</sub>. From these results, a key process for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by each photocatalyst has been proposed.

In chapter 3, a novel photocatalytic system for CO<sub>2</sub> reduction exhibiting visible-light harvesting function has been developed by hybridizing a supramolecular metal complex photocatalyst with periodic mesoporous organosilica (PMO) as a light harvester. A Ru(II)–Re(I) binuclear complex having methylphosphonic acid anchor groups strongly adsorbed in acridone or methylacridone-embedded PMO meso-channels to give a hybrid structure. The organic groups embedded in the walls absorbed visible light and the excitation energy was funneled to the Ru(II) photosensitizer units with an efficiency of *ca.* 80%. The energy accumulation was followed by electron transfer and catalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO on the Re(I) catalyst unit. The light harvesting functions of these hybrids enhanced the photocatalytic CO evolution by a factor of from 3 to 10 compared with that of Ru–Re adsorbed on the mesoporous silica which has no light harvesting function.

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 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).