

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	上田 裕太郎	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	石谷 治	教授	前田 和彦	准教授
	審査員	小松 隆之	教授		
		八島 正知	教授		
		岩澤 伸治	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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章から成っている。

第1章「序論」では、本研究の背景と目的について述べている。まず CO₂ 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ている。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述べている。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 CO₂ 還元光触媒系の開発を目的としたと述べている。

第2章「シリカ表面に固定化された金属錯体の CO₂ 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 CO₂ 還元光触媒特性について述べている。犠牲還元剤共存下、各複合体に可視光を照射すると、CO₂ 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 CO₂ 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ている。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ている。

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ている。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ている。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ている。この複合体を用いて CO₂ 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 CO₂ 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している。

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ている。

以上を要約すると、本論文では、均一溶液系において高効率な CO₂ 還元光触媒として働く超分子錯体光触媒を種々のシリカ材料と複合化することで、それらの固体表面や細孔空間における光化学および光触媒特性を明らかにした。それらの結果を基に、明らかになっていない超分子光触媒の反応動作原理に新たな知見を与えた。また、可視光捕集部位としてメソポーラス有機シリカを用いることにより、可視光捕集機能を有する新規 CO₂ 還元光触媒系の構築に成功した。その光捕集機能は、光触媒反応の効率と耐久性の向上に大きく貢献することを明らかにした。以上の成果は、理学的貢献するところが大きく、よって本論文は、博士 (理学) 論文として十分に価値があるものと認める。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。