

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	超分子光触媒-半導体複合電極によるZスキーム型光電気化学的CO2還元システムの構築
Title(English)	
著者(和文)	佐原豪
Author(English)	Go Sahara
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10070号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石谷 治,八島 正知,木口 学,火原 彰秀,前田 和彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10070号, Conferred date:2016/3/26, 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

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		佐原 豪	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	石谷 治	教授	審査員	前田和彦	准教授	
	審査員	八島正知	教授				
		木口学	教授				
		火原彰秀	准教授				

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、超分子光触媒-半導体複合電極による Z スキーム型光電気化学的 CO₂ 還元システムの構築と題し、以下の 5 章からなる。

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 を還元できる光触媒の開発が盛んに研究され始めている理由について触れ、その中でも光増感部と触媒部を架橋配位子で連結した超分子錯体光触媒について詳細に記述している。さらに、天然の光合成中における電子移動システムと、半導体光触媒を用いた水の酸化反応についても記述し、両者を複合化させることによる、水を電子源とした Z スキーム型光電気化学的 CO₂ 還元システムの構築についての可能性と指針について記述している。また、本研究とは異なる機構で進行する CO₂ 還元システムについて概説し、それと比べた本研究の新規性、優位性について記述している。

第 2 章「光電気化学的 CO₂ 還元システムの構築」では、光増感部に吸着基としてメチルホスホン酸基を有する Ru(II)光増感部と Re(I)触媒部が連結した超分子錯体光触媒と、p 型半導体である多孔質性 NiO 電極を複合化させた光電気化学的 CO₂ 還元システムについて述べている。この複合電極において、Ru(II)錯体の励起に伴い、NiO の価電子帯から Ru(II)錯体の励起状態へ向けて電子移動が進行することを明らかにしている。また、ここで注入される電子を活用することで、有機溶媒中で可視光により CO₂ 還元を駆動し、選択的に CO₂ を CO へと変換できることを示している。また種々のコントロール実験から、この反応は、NiO から Ru(II)錯体に電子が注入され、さらに Re(I)錯体へと電子移動することで進行することを明らかにしている。この CO₂ 還元反応系は、Ru(II)-Re(I)錯体を用いた CO₂ 還元反応において、犠牲還元剤ではなく、電極から供給される電子を用いて反応を行った初めての系であると述べられている。

第 3 章「水中における光電気化学的 CO₂ 還元反応」では、第 2 章で得られた光電気化学的 CO₂ 還元システムの水中での反応への適用について述べている。Ru(II)-Re(I)超分子錯体光触媒と NiO を複合化した光電極は、水中においても可視光照射により選択的に CO₂ を CO へと還元できることを明らかにしている。また、その失活過程についても検討している。光電気化学反応終了時には、その光電流は 10 分の 1 以下にまで減少したが、XPS、ATR-IR 及び CV の結果から、約半数の金属錯体のみが、その基本構造を維持したまま残存していることを明らかにしている。

第 4 章「Z スキーム型電子移動を利用した光電気化学的 CO₂ 還元」では、第 3 章までの研究で確立された水中における CO₂ 還元反応を駆動する光カソードと、水の酸化を駆動する光アノードの複合化について述べている。水の酸化を駆動する光電極としては、その伝導帯電位が NiO の価電子帯電位と比べて十分に負側に位置し、かつ可視光照射によって光電気化学的な水の酸化を駆動することが報告されている TaON を使い、これを NiO-金属錯体複合電極と導線で連結して、Nafion で区切られた 2 室セルにそれぞれ導入し、両セル間の pH 差に起因するケミカルバイアス(0.11 V)と、電気的な外部バイアス(0.3 V)を印加した条件下において、両電極に対し可視光を照射することにより、NiO-金属錯体複合電極から CO、CoO_x/TaON から O₂ が生成したことを確認している。また、¹⁸O を用いた標識実験により、O₂ は水の酸化により生成していることを明らかにしている。以上の結果から、可視光により駆動する、水を電子源とした CO₂ 還元システムの構築に成功したと述べている。

第 5 章「結言」では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義、及び将来展望について述べている。

以上要約すると、本論文は、触媒部として Re(I)錯体、光増感部として Ru(II)錯体を有する超分子錯体を NiO 電極上に固定化することで、光電気化学的 CO₂ 還元系の構築に成功している。さらに、この光カソードを、水の酸化が可能な TaON 電極と連結して用いることで、可視光により、Z スキーム型の電子移動を駆動する、水を電子源とした CO₂ 還元システムの構築に成功している。金属錯体光触媒を用いた CO₂ 還元を、水を電子源として進行させた例はこの報告が初めてである。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。