

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	水溶液中において駆動するCO2還元光触媒の創製
Title(English)	
著者(和文)	中田明伸
Author(English)	Akinobu Nakada
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10407号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石谷 治,前田 和彦,川口 博之,腰原 伸也,小松 隆之
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10407号, Conferred date:2017/3/26, 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 Academic Degree Requested	（ 理学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	中田 明伸		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	石谷 治
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)	前田 和彦

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

CO<sub>2</sub>を還元する光触媒に関する研究の現状では、いくつかの解決すべき課題がある。一つ目は、金属錯体光触媒を水溶液中において働かせる反応系の構築が十分になされていないことである。もう一つは、CO<sub>2</sub>を還元する金属錯体光触媒の欠点である酸化反応に高い活性を示す半導体光触媒との融合に関する検討である。このような金属錯体と半導体の複合系によるCO<sub>2</sub>還元を目指した研究、とりわけ、水溶液中で駆動する反応はほとんど報告されていない。また、この複合体による光触媒反応の効率化を目指すために、両者間の電子移動過程を調査することも重要な課題である。

本研究では、これらの課題に取り組んだ。まず、水溶液中における二核錯体光触媒のCO<sub>2</sub>還元能を詳細に検討した。さらに、これらを半導体光触媒による酸化反応系と結合するために、両者間の光電子移動過程に関する検討を行った。これらの二核錯体光触媒と半導体光触媒を複合化することで、CO<sub>2</sub>還元反応と、水の酸化もしくは酸化反応による物質変換を同時に水溶液中において駆動する光触媒系の創製を試みた。

第1章では、人工光合成研究の現状と問題点を述べるとともに、その中で本研究の意義と概要について述べた。

第2章では、有機溶媒中において高効率かつ高選択的にCO<sub>2</sub>を還元するRu(II)-Re(I)二核錯体光触媒の水溶液中におけるCO<sub>2</sub>還元挙動を詳細に検討した。有機溶媒系との反応性の比較および高速時間分解分光測定の結果より、水溶液中の光触媒反応で良く電子源として用いられているアスコルビン酸イオンが、金属錯体光触媒のCO<sub>2</sub>還元活性を評価するのに適していないことを明らかにした。

第3章における研究では、水溶液中においても金属錯体光触媒のCO<sub>2</sub>還元能を正しく評価するために必要な新規水溶性犠牲還元剤の開発を行った。その結果、水溶性の置換基を導入したベンズイミダゾール誘導体が、Ru(II)-Re(I)二核錯体の光増感部の励起状態に効率よく電子を供与することが明らかになった。この還元剤を用いることで、Ru(II)-Re(I)二核錯体光触媒のCO<sub>2</sub>還元量子収率は、アスコルビン酸イオンを用いた場合の65倍に向上した。

第4章では、金属錯体光触媒と半導体光触媒を複合化した時に発現する、両者間における光電子移動過程を検討した。Ru(II)-Re(I)二核錯体光触媒を透明導電性酸化物上に固定化した電極を作製した。この電極にレーザーパルスを照射することで生じる、Ru光増感部の励起に伴う電子移動を過渡吸収測定により分析した。その結果、印加電位に依存して、Ru光増感部と電極間の電子移動方向が変化することを見出した。この結果を基に、CO<sub>2</sub>還元を駆動するために必要なRe触媒部の還元が進行するために必要な電位を明らかにした。

第5章における研究では、水溶液中で機能することが明らかになったRu(II)-Re(I)二核錯体をp型NiOに固定化した複合光カソードと、半導体光アノードを組み合わせた光電気化学的CO<sub>2</sub>還元システムを構築した。半導体光アノード材料としては、第4章で明らかにした、電極からRu(II)-Re(I)二核錯体への電子移動を駆動できるポテンシャルを持つ新たな可視光に応答する半導体を開発した。合成したTaとNを共ドーブしたTiO<sub>2</sub>(TiO<sub>2</sub>:Ta/N)は、可視光および疑似太陽光に反応して水を酸化する光アノードとして機能した。これを、上述した光カソードと組み合わせることで、水を電子源としたCO<sub>2</sub>還元反応を駆動することに成功した。

第6章における研究では、半導体光触媒と金属錯体光触媒を直接結合した複合粉末光触媒を合成した。TaONとRu(II)-Ru(II)二核錯体を複合化した光触媒を用いると、電極や導線なしに、水溶液中において可視光照射によりZ-スキーム型のCO<sub>2</sub>還元反応を進行することを見出した。半導体材料として、第5章で用いたTiO<sub>2</sub>:Ta/Nを併せ検討した結果、Z-スキーム機構を効果的に動作するために必要な複合体の設計指針を明らかにした。さらに、この複合体はCO<sub>2</sub>還元によるギ酸生成と、メタノールのホルムアルデヒドへの酸化反応を同時に駆動した。

第7章では、本研究の成果を総括し、今後の展望について述べた。

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 (Science)
学生氏名 : Student's Name	中田 明伸		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	石谷 治
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	前田 和彦

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In the research field of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction (so called artificial photosynthesis), there have been several issues to solve. First, most of the metal complex photocatalysts have not been applied in aqueous solution although water is a clean and abundant resource. In addition, metal complex photocatalysts workable for CO<sub>2</sub> reduction generally possess poor activity for oxidation reaction. On the contrary, semiconductor photocatalysts have exhibited strong photooxidizing power to utilize weak electron donor even water. Thus, hybridization of the metal complexes and the semiconductors is a rational strategy to create novel photocatalytic activity for CO<sub>2</sub> reduction. In this work, the stepwise research was carried out to develop the photocatalysts driving CO<sub>2</sub> reduction in aqueous solution, which consist of metal complexes and semiconductors.

In Chapter 1, importance of this work was described from the current status of the artificial photosynthesis.

In Chapter 2, a ruthenium(II)-rhenium(I) multinuclear complex, which have been known as an efficient photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction in organic solution, was applied in aqueous solution. Detail analyses of the reaction revealed that ascorbate ion, which was operated as the electron donor for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, suppressed the activity of the Ru-Re photocatalyst.

In Chapter 3, a new sacrificial electron donor working in aqueous solution was developed. The Ru-Re photocatalyst exhibited much efficient CO<sub>2</sub> reduction by using the new electron donor compared to the ascorbate system.

In Chapter 4, a hybrid electrode consisting of a Ru-Re photocatalyst and a transparent conductive oxide was constructed. Photoinduced interfacial electron transfer in the hybrid electrode was investigated by means of transient absorption spectroscopy.

In Chapter 5, tantalum and nitrogen codoped rutile TiO<sub>2</sub> was developed as a photoanode for water oxidation. A photoelectrochemical cell consisting of the photoanode and a hybrid photocathode of the Ru-Re photocatalyst immobilized on NiO was found to drive CO<sub>2</sub> reduction coupled with water oxidation.

In Chapter 6, photocatalytic activities of metal complex-semiconductor hybrids were investigated in aqueous solution. The hybrid of a Ru-Ru photocatalyst and TaON photocatalytically reduced CO<sub>2</sub> into formic acid with oxidation of methanol to formaldehyde via Z-scheme mechanism.

In Chapter 7, the thesis was summarized and future prospects of this research field were described.

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).