

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)	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	中田 明伸	
論文審査 審査員		氏名	職名		
	主査	石谷 治	教授	小松 隆之	教授
	審査員	前田 和彦	准教授		
		川口 博之	教授		
腰原 伸也		教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「水溶液中において駆動する CO<sub>2</sub>還元光触媒の開発」と題し、次の7章からなる。

第1章「序論」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ている。

第2章「Ru(II)-Re(I)複核金属錯体を用いた水溶液中における CO<sub>2</sub>還元光触媒反応」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ている。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、これまで報告されている水溶液中の光触媒反応の多くで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ている。

第3章「金属錯体光触媒による CO<sub>2</sub>還元に適した新規水溶性犠牲還元剤の開発」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ている。その結果、水溶性の置換基を導入したジヒドロ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を明らかにしている。また、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>還元量子収率を、アスコルビン酸イオンを用いた場合の65倍に向上させることに成功している。

第4章「過渡分光法を用いた Ru(II)-Re(I)二核錯体-透明導電性金属酸化物間の光誘起電子移動の解析」では、金属錯体光触媒と半導体光触媒の複合系において重要なプロセスの一つである両者間における光電子移動過程を詳細に検討している。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新たに作成し、この電極にレーザーパルス照射することで生じる Ru 光増感部の励起状態が関与した電子移動過程を、過渡吸収測定により詳細に分析している。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の方向が変化することを見出している。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ている。

第5章「Ta と N を共ドープしたルチル型酸化チタンによる光アノードの開発と、金属錯体光カソードと組み合わせた光電気化学的 CO<sub>2</sub>還元反応」における研究では、水溶液中で機能することを明らかにした Ru(II)-Re(I)二核錯体を p 型半導体 NiO 電極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ている。半導体光アノード材料として、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反応する半導体の開発について述べている。合成した Ta と N を共ドープした 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することを明らかにしている。さらに、この光アノード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ている。

第6章「二核金属錯体-半導体複合光触媒を用いた水溶液中における CO<sub>2</sub>還元反応」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水溶液中における光触媒反応に初めて適用した内容を述べている。TaON と Ru(II)-Ru(II)二核錯体を複合化した光触媒を用いると、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ている。さらに半導体材料として、第5章で開発した TiO<sub>2</sub>:Ta/N を用いた複合系を検討することで、Z-スキーム型電子移動を効果的に駆動し CO<sub>2</sub>還元反応を動作するために必要な複合体の設計指針を明らかにしている。さらに、この複合体を光触媒として用いることで、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進行させることに成功している。

第7章「結論」では、本研究の成果を総括し、今後の展望について述べている。

以上要約すると、本論文では、これまでほとんど検討されていなかった水溶液中における複核金属錯体光触媒の CO<sub>2</sub>還元特性を明らかにするとともに、その知見を基に光触媒効率の大幅な向上に成功している。さらに、これら水溶液中において機能する複核金属錯体光触媒を複合化した光電極を構築し、水を電子源とした CO<sub>2</sub>還元反応への展開を可能にしている。また、半導体と複核金属錯体を複合化した粉末光触媒の CO<sub>2</sub>還元特性を詳細に検討し、水溶液中において効果的に機能する反応条件や、半導体光触媒に求められる特性を明らかにしている。以上の成果は、理学的に貢献することが大きく、よって本論文は、博士(理学)論文として十分に価値あるものと認められる。