

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	有機半導体C3N4を中核としたCO2還元光触媒系の構築
Title(English)	
著者(和文)	栗木亮
Author(English)	Ryo Kuriki
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11075号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:前田 和彦,石谷 治,岩澤 伸治,川口 博之,福原 学
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11075号, Conferred date:2019/3/26, 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

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 理学 )
学生氏名： Student's Name	栗木 亮		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	前田 和彦	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	石谷 治	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

光エネルギーを用いて CO<sub>2</sub> を再資源化する光触媒の開発は、地球温暖化や炭素・エネルギー資源の枯渇といった難題に対する有望な解決策として注目を集めている。特に半導体と金属錯体を融合した CO<sub>2</sub> 還元光触媒は、両者の持つ高い酸化力と CO<sub>2</sub> 還元力を両立できる点で魅力的な材料である。しかしながら、これまでに検討されてきた半導体のほとんどは Ta を中核とする無機半導体であり、代替する材料群の開発が強く望まれていた。新たな材料群として、近年、有機半導体 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> が注目を集めており、精力的に研究されている。しかしながら、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と金属錯体を複合化した先行研究例はいずれも断片的なものであり、性能などの面で問題点は山積していた。そこで本研究では、有機半導体 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と Ru(II)錯体を複合した CO<sub>2</sub> 還元光触媒系に注目し、構成要素・反応環境・分光測定といった多様な側面から包括的な研究を初めて行った。そして、性能向上に向けた知見を得るとともに、本系の飛躍的な発展を目指した。

本博士論文の前半では、メソポーラス構造を有する g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) と Ru 単核錯体を複合化した CO<sub>2</sub> 還元光触媒系に注目した。特に、*trans*(Cl)-Ru(II)(4,4'-X<sub>2</sub>-2,2'-bipyridine)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 型の Ru(II)錯体に焦点をあて、その構造の最適化を試みた(X = 置換基)。結果として、最適条件下での CO<sub>2</sub> 還元反応における触媒回転数は 1000 を超え、外部量子収率は 5.7% (@ 400 nm) に達した。また、有機溶媒中という特殊な状況ではあるが、メタノールを還元剤としたギブズ自由エネルギー変化( $\Delta G^\circ$ )が正となる CO<sub>2</sub> 還元反応の駆動を、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を用いた系では初めて実証した。さらに、mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> において分光測定(特に過渡発光測定、過渡吸収測定)を詳細に行った結果、mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> → Ru 錯体への電子移動はピコ秒の時間オーダーで進行していることも明らかにした。

前半では mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と Ru 単核錯体の複合型光触媒系に焦点をあて、その高い CO<sub>2</sub> 還元能を実証した。しかしながら、本系は地球上で最もありふれた溶媒である「水中」では反応が進行せず、性能を大幅に高めた新しいシステムへと展開することが同時に強く望まれた。そこで前半で得られた知見をいかし、続く章では mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> に Ru 触媒部と Ru 光増感部を連結した Ru 複核錯体(RuRu')を複合化した新しい CO<sub>2</sub> 還元光触媒系の構築を試みた。本研究では銀粒子を担持した mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と RuRu' を複合化することで、Z スキーム型の電子移動を経て、可視光照射下にて高選択的(>99%)に CO<sub>2</sub> をギ酸へと還元することを見出した。過渡吸収測定の結果から、銀粒子は mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 内に生成した電子を受け取ることで mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 内での電荷再結合の抑制に寄与していると考えられた。本系を最適化した結果、ギ酸生成における触媒回転数は 33000 を超えた。この値は前半で述べた Ru 単核錯体を用いた結果と比べて約 30 倍高く、半導体と金属錯体を複合化させた光触媒系において世界最高の値である。

続く章では、ナノシート構造を有する g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(NS-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) に RuRu' を複合化した CO<sub>2</sub> 還元光触媒系に注目し、水溶液中での反応挙動を詳細に調べた。種々の脱離実験を行った結果、RuRu' の一部は、ホスホン酸部位を介して、pH の上昇・塩の添加・光の照射といった外的要因に関わらず、NS-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 上に強固に複合化されていることを明らかにした。この挙動は酸窒化物の半導体(TaON)や酸化物半導体(TiO<sub>2</sub>)と異なっており、NS-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の優れた特性である。この特性に注目し、本章では pH 依存、バッファーとなる塩の添加効果を詳細に調べた。その結果、pH を中性付近にし、またカリウム塩を添加することで、高い CO<sub>2</sub> 還元活性、CO<sub>2</sub> 還元選択率で反応が駆動することを見出した。最終的に達成された触媒回転数(約 2090)と選択率(>95%)は水中での不均一系の光触媒において世界最高値であった。

一方、上述した反応はいずれも強力な還元剤を用いているため、CO<sub>2</sub> 還元反応側のみ特化した、光エネルギー変換という観点を度外視した反応系である。そこで、新たにアルコールのアルデヒドへの 2 電子酸化と CO<sub>2</sub> の還元反応という異なる 2 つの物質変換反応を水中で同時に駆動することで、反応全体のギブズ自由エネルギー変化( $\Delta G^\circ$ )が正となる光エネルギー変換型反応を達成した。

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 1 copy 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).

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 理学 )
学生氏名： Student's Name	栗木 亮		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	前田 和彦	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	石谷 治	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

Photocatalytic CO<sub>2</sub> fixation using light energy has long been studied as a potential means to solve the depletion of fossil fuels and concomitant global warming problem. Hybrid systems that consist of a metal complex and a semiconductor are expected to be promising because of the excellent ability of metal complexes for CO<sub>2</sub> reduction and semiconductors for various reactions including alcohol and water oxidation. Inorganic semiconductors such as TaON have been used as a semiconducting part of this hybrid system. However, a satisfactory system has not been reported to date.

An organic semiconductor, graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), is one of the candidates as an alternative material for the hybrid system. However, there remain much room for investigation of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based hybrid system. Therefore, fundamental studies had been strongly desired.

Here, we focused on hybrid systems of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Ru(II)-complexes for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction and investigated various aspects: building blocks, reaction environment, and spectroscopic aspects, for the first time.

First, we focused on hybrids of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Ru(II) mononuclear complexes. We examined a series of *trans*(Cl)-Ru(II)(4,4'-X<sub>2</sub>-2,2'-bipyridine)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (X = PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, H, CH<sub>3</sub>, COOH) and demonstrated its high abilities. In addition, we also revealed ultrafast electron transfer from g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to Ru(II) complexes by means of time-resolved emission and time-resolved infrared absorption spectroscopy. However, CO<sub>2</sub> reduction was not progressed in water, which is the most abundant solvent in the earth. Thus, further improvement was strongly required.

Next, as another type of hybrid system, photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using Ag-loaded C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and a Ru(II) binuclear complex hybrid was developed. High catalytic turnover number (> 2000) was achieved using this hybrid system both in organic solvent and aqueous solution in the presence of a suitable electron donor under visible light, with high CO<sub>2</sub> reduction selectivity (> 95%). These values are highest among visible-light-driven heterogeneous CO<sub>2</sub> reduction photocatalysts to date. In addition, we could also couple CO<sub>2</sub> reduction into HCOOH with methanol oxidation *via* photocatalytic reaction using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in aqueous solution, thereby converting light energy into chemical energy through this photocatalytic reaction.

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 1 copy 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).