

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)	要約
Type(English)	Outline

光エネルギーを用いて CO₂ 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 CO₂ 還元光触媒は、両者の持つ高い酸化力と CO₂ 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、従来系での CO₂ 還元における触媒回転数は数百程度と不十分であり、その改善が強く望まれていた。今まで用いられてきた半導体は、いずれも窒素ドープ Ta₂O₅ をはじめとした無機半導体である。すなわち、本複合系を発展させるためには、無機半導体とは一線を画した新しい材料群の適用可能性を模索することが重要な課題だと言える。新たな材料群として、有機半導体 g-C₃N₄ が近年注目を集め、精力的に研究されている。最近では、g-C₃N₄ と金属錯体を複合した CO₂ 還元光触媒系も報告されはじめた。しかしながら、複合系の報告例は極めて少なく、それに起因して性能などの面でも課題は山積していた。

本博士論文では、g-C₃N₄ と Ru 錯体の複合型 CO₂ 還元光触媒系に注目した。特に、構成要素・反応系・分光学的測定といった多様な側面からの包括的な検証を行うことで、無機半導体を用いた複合系を凌駕する高い性能を目指した。最終的には最も地球上にありふれた溶媒である水中へと反応系を展開するとともに、g-C₃N₄ の特徴をいかしたアルコールの多電子酸化反応と CO₂ の還元反応を融合することで、反応全体のギブズ自由エネルギー変化(ΔG°)が正となる光エネルギー変換型の反応への展開を試みた。

本博士論文は以下の 6 章構成になる。

1 章では、光触媒における研究を 1970 年代にまで遡って俯瞰することで、本博士論文の意義を述べるとともに本研究の目標を明確化した。

2 章では、g-C₃N₄ と Ru 錯体触媒を融合した系における Ru 錯体触媒部位を種々検討することで高効率なシステムへの展開を有機溶媒中で目指した。結果として、性能向上に向けた Ru 錯体部位の知見を得たとともに、当時の複合型光触媒系では最高となる触媒回転数(約 1000)と外部量子収率(5.7% @ 400 nm)を高選択的(>80%)に達成した。さらに、有機溶媒中という特殊な環境下ではあるが、メタノールを電子源とした CO₂ 還元反応の駆動を g-C₃N₄ を用いた系では初めて成功し、反応全体におけるギブズ自由エネルギー変化(ΔG°)が正となる反応の駆動を実証した。

3 章では 2 章での g-C₃N₄ と Ru 錯体触媒を融合した系における分光学的な側面に着目した。過渡発光測定、過渡吸収測定を行うことで、g-C₃N₄ の光励起キャリアダイナミクスと、g-C₃N₄ から Ru 錯体触媒への電子移動過程を初めて観測した。さらに、一連の研究により、本系における g-C₃N₄ の有効な構造を示唆した。

4 章では 2,3 章で得た知見を元に、g-C₃N₄ と Ru-Ru 複核錯体を融合した Z スキーム型の CO₂ 還元光触媒系の構築を新たに試みた。その結果、有機溶媒中での触媒回転数は最高で 33000 に達し、3 章の結果と比べて約 30 倍の性能を達成した。この値は従来の無機半導体を用いた複合型光触媒系での値(数 100 程度)を圧倒しており、複合型 CO₂ 還元光触媒において世界最高であった。

将来的な実用化を目指した場合、反応は地球上にありふれた水中で駆動させることが望ましい。そこで5章では、4章で構築した光触媒系の水溶液中での反応挙動を詳細に調べた。具体的にはナノシート構造を有する $g\text{-C}_3\text{N}_4$ に Ru-Ru 複核錯体を融合することで、水溶液中でもホスホン酸アンカーを介して $g\text{-C}_3\text{N}_4$ と特異的に強固に複合化できることを見出した。その特性を活かして本系の反応条件を検討した結果、高い触媒回転数(~ 2000)かつ高選択的($\sim 98\%$)に CO_2 還元反応を駆動できることを見出した。これらの値は水中での不均一系の可視光応答型光触媒において世界最高である。最終的にはメタノールを電子源とした CO_2 還元反応の駆動にも成功し、水溶液中でも反応前後の ΔG° が正となる CO_2 還元光触媒反応の駆動を実証した。また、ベンジルアルコールのベンズアルデヒドへの2電子酸化反応といった多電子酸化反応と CO_2 還元反応を組み合わせることも成功した。

6章では今までの研究成果をまとめるとともに、本研究における今後の展望を記載した。