

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)	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	栗木 亮	
論文審査 審査員		氏名	職名		
	主査	前田 和彦	准教授	福原 学	准教授
	審査員	石谷 治	教授		
		岩澤 伸治	教授		
		川口 博之	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「有機半導体の中核とした CO₂還元光触媒系の構築」と題し、次の6章構成となっている。

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、金属錯体と半導体を用いた CO₂還元光触媒系についての研究全体を俯瞰し、その中で両者が有する長所と短所を指摘している。それらの知見を踏まえることで、金属錯体と半導体を融合した複合型光触媒系の優位性を示し、同時に従来の複合型光触媒系における低い性能を指摘している。本系が低い性能に留まっている一因として、半導体部位の種類が限られること、複合型光触媒系の構成要素を包括的に検証した例が無いことを指摘している。さらに、新しい材料群として、有機半導体カーボンナイトライド(g-C₃N₄)の特徴と優位性を述べている。以上の研究背景から、光触媒の発展に向け、g-C₃N₄を中核とした複合型 CO₂還元光触媒を構築することの重要性を述べている。

第2章「g-C₃N₄と Ru(II)単核錯体を組み合わせた CO₂還元光触媒系の高効率化」では、メソポーラス構造を有する g-C₃N₄(以下 mpg-C₃N₄)と *trans*(Cl)-Ru(II)(4,4'-X₂-2,2'-bipyridine)(CO)₂Cl₂型の Ru(II)錯体触媒に焦点をあて、錯体における置換基の最適化を試みている(X = 置換基)。結果として、最適条件下での CO₂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、複合型光触媒系での最高値を実現している。また、メタノールを還元剤とすることで、反応前後におけるギブズ自由エネルギー変化(ΔG°)が正となる CO₂還元反応の駆動を、g-C₃N₄を用いた系では初めて実証している。

第3章「g-C₃N₄の光励起キャリアダイナミクスと錯体触媒への電子移動過程の観測」では、mpg-C₃N₄における分光測定を詳細に行っている。励起電子の過渡吸収挙動を詳細に観察することで、mpg-C₃N₄ → 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を初めて明らかとしている。一方、過渡発光挙動からは電子移動の挙動を観測できなかった。種々の実験から、これは、g-C₃N₄における特異的なバンド構造に起因していることを明らかとしている。

第4章「二核金属錯体-g-C₃N₄複合光触媒を用いた CO₂還元系の構築」では、2,3章で得られた知見をいかし、mpg-C₃N₄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 CO₂還元光触媒系の構築を試みている。本章では銀粒子を担持した mpg-C₃N₄と RuRu'を複合化することで、2光子励起型の電子移動をへて、可視光照射下にて高選択的(>99%)に CO₂をギ酸

へと還元することを見出している。過渡吸収測定の結果から、銀粒子は mpg-C₃N₄ 内に生成した電子を受け取ることで、mpg-C₃N₄ 内での電荷再結合の抑制に寄与していると示されている。本系を最適化することで、ギ酸生成における触媒回転数は、2 章での結果を約 30 倍向上することに成功している。

第 5 章「二核金属錯体-g-C₃N₄ 複合光触媒を用いた CO₂ 還元系の水溶液中での挙動」では、4 章にて構築した複合型光触媒の反応場を最も地球上でありふれた水溶液中へと展開している。ナノシート構造を有する g-C₃N₄(NS-C₃N₄)に **RuRu'** を複合化した CO₂ 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ている。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-C₃N₄ 上に強固に複合化されていることを明らかとしている。また、この挙動は酸窒化物の半導体(TaON)や酸化物半導体(TiO₂)と異なっており、NS-C₃N₄ の優れた特性であることを示している。本章では、本特性に注目し、pH 依存、バッファーとなる塩の添加効果を詳細に調べている。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 CO₂ 還元活性、CO₂ 還元選択率で反応が駆動することを見出している。最終的に達成された触媒回転数(約 2090)と選択率(>95%)は、可視光応答する水中での不均一光触媒系において世界最高値である。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、CO₂ 還元反応側にのみ特化した、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、本章では、新たにアルコールのアルデヒドへの 2 電子酸化と CO₂ 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(ΔG°)が正となる光エネルギー変換型反応を達成している。

第 6 章「結論」では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義と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、有機半導体である g-C₃N₄ と金属錯体の複合型光触媒系における、構成要素・反応系・分光学的側面といった多様な側面から包括的な検証を初めて行なっている。結果として、半導体と金属錯体を融合した複合型光触媒系において、従来の無機半導体の性能を圧倒した反応系の構築に成功している。本博士論文で達成された触媒回転数(約 33000)は、複合型光触媒系における世界最高値である。最終的には、最も地球上でありふれた溶媒である水中でも高効率な反応の駆動を実証し、また、他の多電子酸化反応と CO₂ の還元反応を結合することで、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を達成している。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。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」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。