



Title	Design of Organic-inorganic Nanohybrid Photocatalysts using Visible-light Responsive Metal Complexes
Author(s)	河嶋, 将慈
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/50509
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (河 嶋 将 慈)

論文題名

Design of Organic-inorganic Nanohybrid Photocatalysts using Visible-light Responsive Metal Complexes
(可視光応答性金属錯体を利用した有機 - 無機ナノハイブリッド光触媒の創製)

論文内容の要旨

本論文では、可視光を吸収する有機金属錯体を無機マトリックスへ固定化した光触媒の開発を行った。金属錯体はグリーン・ケミカル合成に有能な物質である一方で、化学的に不安定、再利用が困難という問題点があることから、金属錯体とナノ構造を有する無機材料を複合化させることで分離・回収を可能とする光触媒の創製を試みた。各種キャラクターゼーションより、光増感能を有する金属錯体は発光現象を示し、その活性化状態を利用した化学反応の促進に成功し、さらに担体との相乗効果を示す結果を得た。

第1章では、本論文の研究背景、目的および各章の概要を述べた。

第2章では、光増感剤として知られる $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体を規則的な細孔構造を有するゼオライトへ導入し、カチオンの影響について検討を行った。調製した光触媒は可視光照射下、分子酸素を酸化剤に用いたスチレン誘導体の光誘起酸化反応に対して触媒活性を示した。LiやNaといった小さなカチオンに交換したゼオライトにRu錯体を導入した触媒において強い発光と高い触媒活性が得られたことから、発光強度と光触媒活性には相関があるという知見を得た。

第3章では、前章の結果を踏まえ、発光を増大させる手法としてAuやAg、Cuなどの金属ナノ粒子に見られる特異的な局在型表面プラズモン共鳴に注目した。Agナノ粒子のシリカコートを行い、その周囲に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体を固定化したコアシェル型光触媒を創製した。調製したプラズモン光触媒は高強度な発光が見られ、可視光照射下における選択酸化反応へ活性を示し、Agプラズモン効果による発光特性に依存した触媒活性の向上を実現できた。

第4章では、2010年にノーベル化学賞を受賞したことで有名な鈴木-宮浦カップリング反応に注目した。通常はPd触媒を用い熱エネルギーによって反応を行うが、光増感部位と触媒サイトを結合した $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{bpm})\text{PdCl}_2]^{2+}$ 錯体の合成を行い、光エネルギーにて活性化させることを試みた。その結果、暗所下や単核同士の反応と比較して、可視光照射によるRu-Pd二核錯体の反応において収率が向上した。

第5章では、強い光発光を示す $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ および二電子還元能を有する $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ 錯体をリン酸ジルコニウムへ内包した光触媒を調製した。可視光下で進行する水素生成反応においては均一系より高い活性を示し、水素生成能はIr錯体の光吸収量に依存することがわかった。

第6章では、前章と同様にIr、Rh錯体を電気伝導性を有する層状ニオブ酸カリウムに固定化した光触媒の調製および水素生成反応への応用を行った。均一系と比較して水素生成効率が改善したことにより、律速段階である錯体間の直接的な電子移動だけではなく、担体を通した電子移動経路の存在が明らかとなった。さらに、再利用実験において錯体の脱離や失活することなく光触媒活性を維持していることを確認した。

第7章において本論文の総括を行った。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (河 嶋 将 慈)			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	教授	山下 弘巳
	副 査	教授	田中 敏宏
	副 査	教授	藤原 康文
	副 査	准教授	森 浩亮

論文審査の結果の要旨

本論文では、可視光を吸収する有機金属錯体を無機マトリックスへ固定化した光触媒の開発を行っている。金属錯体はグリーン・ケミカル合成に有能な物質である一方で、化学的に不安定、再利用が困難という問題点がある。そこで、金属錯体とナノ構造を有する無機材料を複合化させることで分離・回収を可能とする光触媒の創製を試みている。各種評価により、光増感能を有する金属錯体の発光現象および金属錯体の活性化状態を利用した化学反応の促進を観測し、錯体と担体との相乗効果を明らかにしている。

第1章では、本論文の研究背景、目的および各章の概要を述べている。

第2章では、光増感剤の $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体を規則細孔構造を有するゼオライトへ導入し、共存カチオンの影響について検討している。調製した光触媒は可視光照射下、分子酸素を酸化剤に用いたスチレン誘導体の酸化反応に対して光触媒活性を示す。特にLiやNaなどイオン半径の小さいカチオンを交換したゼオライトにRu錯体を導入した触媒において、強い発光と高い触媒活性が得られたことから、発光強度と光触媒活性には相関があることを見出している。

第3章では、発光を増大させる手法としてAuやAg、Cuなどの金属ナノ粒子に見られる特異的な局在型表面プラズモン共鳴に注目している。Agナノ粒子にシリカコートを行い、その周囲に $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体を固定化したコアシェル型光触媒を創製している。調製したプラズモン光触媒は、高強度な発光を呈し、可視光照射下における選択酸化反応へ活性を示し、Agプラズモン効果による発光特性に依存した触媒活性の向上を実現している。

第4章では、金属錯体を利用した鈴木-宮浦カップリング反応に注目している。通常はPd触媒を用い熱エネルギーにより反応を行うが、光増感部と触媒サイトを結合した $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{bpm})\text{PdCl}_2]^{2+}$ 錯体の合成を行い、光による活性化を試みている。暗所下や単核同士の反応と比較し、可視光照射下でのRu-Pd二核錯体の反応では高収率が得られている。

第5章では、強りん光発光を示す $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ および二電子還元能を有する $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ 錯体をリン酸ジルコニウムへ内包した光触媒を調製している。可視光下で進行する水素生成反応においては均一系より高い活性を示し、水素生成能はIr錯体の光吸収量に依存することを明らかにしている。

第6章では、電気伝導性を有する層状ニオブ酸カリウムにIr、Rh錯体を固定化した光触媒の調製および水素生成反応への応用を行っている。均一系と比較して生成効率が改善していることにより、律速段階である錯体間の直接的な電子移動だけではなく、担体を通じた電子移動経路の存在を明らかにしている。さらに、再利用試験において脱離や失活することなく光触媒活性を維持していることを確認している。

第7章において本論文の総括を行っている。

以上のように、本論文は可視光応答性金属錯体をナノ構造材料へ固定化した光触媒の合成に成功し、構造解析により空間反応場が金属錯体へ及ぼす影響を明らかにしている。本論文で作製された金属錯体光触媒は可視光照射下で種々の化学反応に活性を示し、本技術は太陽光エネルギーを利用できる触媒材料の開発に有意義な指針を与えることから、材料工学分野の基礎・応用面に大きく貢献する研究内容である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。