九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Studies on Electro- and Photo-catalytic Reduction of Carbon Dioxide

モハメド, イマン アハメド アベドイルハメド

https://hdl.handle.net/2324/1500504

出版情報：九州大学, 2014, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

（様式６－２）

氏　　名	イマン　アハメド　アベドイルハメド　モハメド
論　文　名	Studies on Electro- and Photo-catalytic Reduction of Carbon Dioxide （二酸化炭素の電気および光還元反応に関する研究）
論文調査委員	主　査　　九州大学　　教授　　新名主　輝男 副　査　　九州大学　　准教授　　谷　　文都 副　査　　中部大学　　教授　　成田　　吉徳

論　文　審　査　の　結　果　の　要　旨

世界における一次エネルギー需要の飛躍的増大による化石燃料燃焼の結果、増大する大気中の二酸化炭素の低減は世界的規模をもつ大きな課題である。その解決法の一つとして、再生可能エネルギー利用による二酸化炭素還元反応は、二酸化炭素の有用炭素資源化として持続的発展には欠かせない方法論である。一方、二酸化炭素還元反応は反応に関与する電子数により、ギ酸、一酸化炭素、ホルムアルデヒド、メタノール等多様な生成物を与えることや還元反応の活性化エネルギー低減の両面から、触媒が重要な役割を果たす。本申請者はこの点に注目し高いエネルギー効率と生成物選択性で二酸化炭素の還元を可能とする触媒の調製および p 型半導体と分子触媒複合体形成による光励起二酸化炭素還元システム構築について研究を進めた。

第２章において電極表面への固定が可能なアンカー基を有するルテニウムビピリジン錯体を合成し、導電性電極（フッ素ドープ酸化スズ，FTO）表面に共有結合にて固定し、その表面被覆率を計測するとともに、含水アセトニトリル溶液中電解条件下での二酸化炭素還元反応を検討した。その結果、過電圧 0.16 V の低い過電圧で二酸化炭素還元が進行し、ファラデー効率 97%、触媒回転数 4.8×10^{4}、触媒回転速度 3.3 s^{-1} で反応が進行することを明らかにした。

第 5 章においては、導電性電極に換えて p 型半導体である酸化銅(II)を光応答性電極とし、その表面にアンカー基を有するルテニウムビピリジン錯体を固定し、その光化学的二酸化炭素還元反応を検討した。酸化銅(II)はバンドギャップエネルギー E_g = 1.43 V を示す酸化物半導体であり、1000 nm にも及ぶ可視光から近赤外光までの幅広い領域の光吸収が可能である。FTO 電極の場合と同様に触媒修飾をした電極を用いて二酸化炭素雰囲気中での電気化学的応答を調べたところ、暗所では −0.3 V より負に大きいバイアス電位を掛けると光電流が観測されたが、光照射下では零バイアス電位から光電流が観測された。この結果は、適切なバンドエネルギーを持つ光応答半導体と分子触媒の組み合わせにより、二酸化炭素還元がバイアス電位無しで進行可能であることを示した。これは、人工光合成反応への適用のため重要な結果を与えるものである。

第３章においては、金属酵素として二酸化炭素と一酸化炭素の相互変換を触媒する一酸化炭素デヒドロゲネース（CODH）の活性中心が Ni-Fe 複核錯体構造を持ち、極めて低過電圧で二酸化炭素還元を触媒することにヒントを得て、新たに鉄二核を持つ鉄ポルフィリン二量体を合成し、電気化学的な二酸化炭素特性を研究した。*o*-フェニレンをリンカー基として用い、*meso*-トリフェニルポルフィリン鉄錯体を２個連結した鉄ポルフィリン二量体を合成し、対応する単量体と、溶液中での電気化学的二酸化炭素還元反応の比較を行った。その結果、二量体は単量体と比較してより正の電位より放電電流が観測され、同電位における、その電流値は単量体の数十倍に達する大きな値を示

した。一方、*m*-フェニレンをリンカー基として用い、鉄イオン間距離を o-体より大きくすると単量体と同じ挙動であったことから、二酸化炭素の高い還元活性発現には、鉄イオン間距離が大きく影響していることを実証した。また、各種の電子的特性を持つアリール基を置換した鉄ポルフィリン二量体について同様に電気化学的特性を検討したところ、電子吸引性基は還元電位の正へシフトさせる効果を持つ一方、電子供与性基は放電電流の増大効果を示し、これらの効果はいずれも置換基の電子的効果により合理的に説明された。

以上の検討の結果、新規鉄ポルフィリン二量体触媒は、既知の分子触媒と比較して最も低い過電圧で二酸化炭素還元を可能とし、その触媒回転数は既知の触媒を大きく凌駕し、12 時間にわたる連続電解においても触媒活性を失うこと無く一酸化炭素生成選択性 94%、ファラデー効率 93%にて高選択的高効率での触媒反応を可能とすることから、新たな触媒設計概念に基づく優れた触媒として提案された。

第 4 章においては、第 3 章で検討したポルフィリン二量体リンカー部にアンカー基としてリン酸基を導入し、電極表面への固定を可能とすることにより不均一系触媒反応への適用を図った。第 2 章で用いた方法と同じく FTO 電極表面に共有結合により鉄ポルフィリン触媒を固定し、含水有機溶媒中での電気化学的二酸化炭素還元反応に適用した。この触媒固定電極を用いると、電極から触媒分子への効率的な電子移動が可能となることから、還元開始電位の過電圧は更に低減でき、急峻な二酸化炭素還元触媒電流が観測された。この電極表面における触媒分子被覆率、および生成物解析を行い、大きな触媒回転数で反応の進行を実証した。

以上の結果は、二酸化炭素還元のための新たな触媒開発、電極や半導体電極表面への触媒固定化による電気化学、及び光化学的二酸化炭素還元反応に大きな成果を挙げた。とりわけ、金属酵素を規範として新しい二酸化炭素還元触媒設計概念に基づいて合成した分子触媒が卑金属の鉄イオンを用いて、既存の金属錯体を大きく凌駕する高い触媒性能と耐久性を発揮することを実証したことは触媒化学から錯体化学、合成化学にわたる広い分野おいて大きな価値ある業績と認められる。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。