

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

二酸化炭素の太陽光による資源化を目指した新規光触媒系の創製

2. 研究代表者

石谷 治（東京工業大学 大学院理工学研究科 教授）

3. 研究シーズ探索成果の概要

地球温暖化と化石資源枯渇の対策として有望な太陽光による CO₂ 還元資源化の基盤技術の確立を目指し、以下の研究を行った。

(1) 水を還元剤とした CO₂ の資源化を可能とする金属錯体-半導体光触媒の開発に必要な、金属錯体の励起状態から半導体への電子注入の抑制、およびその逆反応を達成するための条件を世界で初めて明らかにすることに成功した。この情報を基盤とし、目的の光触媒の分子設計を行った。この分子設計に従った光触媒系の合成を現在行っている。

(2) リング状ルニウム(II)4核錯体(Ring⁴⁺)が、還元剤存在下光照射することで、1分子内に2-3電子を蓄積できることを明らかにした。Ring⁴⁺と、ヘテロポリ酸(POM⁴⁻)のハイブリッド(Ring-POM)の合成に成功した。Ring-POM は、溶液中でも安定で、還元剤共存下光照射すると1分子中に4電子以上を蓄積することが分かった。Ring⁴⁺光増感剤として用いることにより CO₂ 還元が最も効率よく進行する新たな光触媒系を開発することに成功した。

4. 研究シーズ探索のねらい

本研究では、CO₂ を太陽光エネルギーのリザーバとして利用し、有用なエネルギー資源を得る人工光合成システムを創製するための基礎的技術と学理を確立することを目指した。具体的には図1に示すような、(1)水の酸化を高効率で行う半導体光触媒を、我々の開発した高効率に CO₂ を還元する金属錯体光触媒とハイブリッド化し、水による CO₂ 還元を駆動する新規光触媒系を創製する。(2) CO₂ を多電子還元し、より有用な有機分子を直接生成する光触媒を開発する。

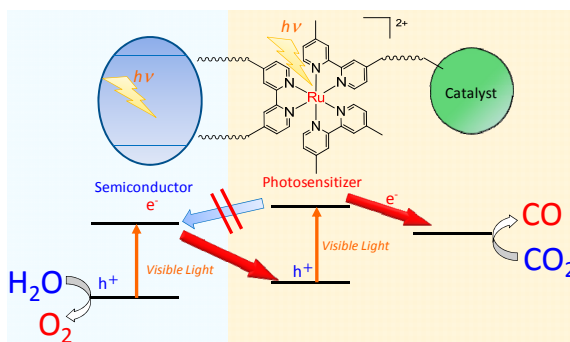


図1. 金属錯体-半導体複合系Zスキーム型光触媒

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

(1) 金属錯体の励起状態から半導体への電子注入の抑制

水を還元剤とした CO₂ の資源化を可能とする金属錯体-半導体光触媒の開発において阻害過

程となる、金属錯体の励起状態から半導体への電子注入を抑制するための基礎的な方法論を明らかにすることを目指した。半導体として、可視部に吸収を持たない TiO₂ を用い、金属錯体としては Ru トリスジミン錯体を用いた。可視光励起により Ru 錯体のみを選択的に励起することで、Ru 錯体から半導体への電子注入の影響を Ru 錯体の発光から観測した。

(2) 半導体の伝導帯から金属錯体への電子移動の促進

Z スキーム型光触媒の創製に向けて、半導体としては、可視光により水の酸化を駆動する光触媒が望まれる。その有力な候補として TaON や LaTiO₂N が挙げられる。これらは伝導帯電位も TiO₂ に比べると負側に位置し、半導体への電子注入が起こりにくく、目的とする電子移動を駆動しやすいと予想される。そこで、この2種類の半導体を、東京大学・堂免研究室の前田和彦助教より提供を受け、2-X と複合させた。この複合系において、もし半導体から金属錯体の励起状態への電子注入が生じていれば、Ru 錯体は還元的に消光されるはずである。これは、(1)で示した半導体への電子注入とは逆の電子移動であるので、pH による伝導帯電位やペリフェラル配位子による Ru 錯体の電位の変化に対して逆の挙動を示すと考えられる。そこで、Z スキーム型の電子移動を確認するために、Ru 錯体だけでなく半導体も同時に励起し、Ru 錯体からの発光減衰を観測した。

(3) Ring-POM ハイブリッドの合成

POM⁴⁻としてドデカタングステイ酸テトラブチルアンモニウム塩([N(Bu)₄]₄[SiW₁₂O₄₀])と等量の Ring⁴⁺をアセトニトリル溶液中混合することにより、これらが 1:1 で強くイオン結合した目的のハイブリッド Ring-POM を定量的に得た。その構造は、IR、元素分析、X 線結晶構造解析等により決定した。

(4) 光化学的な多電子蓄積の確認

Ring⁴⁺もしくは Ring-POM を含む DMF-トリエタノールアミン(TEOA)もしくは DMSO-TEOA 溶液に可視光(436 nm)を照射し、吸収スペクトル変化から1分子内に蓄積される電子数やその蓄積効率等を求めた。

6. 成果

6.1 Ru 錯体の励起状態から TiO₂ への電子注入の抑制

(1) Ru 錯体のアンカー配位子およびその数の検討

本研究で用いた Ru 錯体の構造を図 2 に示す。これら各錯体を TiO₂ に吸着させ、その発光の量子収率および寿命を、不導体であるため電子注入が起こらない Al₂O₃ と比較することで、電子注入速度を見積もった。

吸着に関与するアンカー配位子の異なる 1-Me と 2-Me を比較したところ、2-Me の方が電子注入が抑制されていることが明らかとなった。このことから、吸着部位にメチレン基を導入し、半導体との軌道間相互作用を弱めることで電子注入を抑制できることがわかった。

次に、アンカー配位子の数の異なる 2-Me と 3-Me を比較したところ、アンカー配位子が1つの 2-Me の方が電子注入が抑制されていた。このことから、電子注入を抑制するためには、アンカー配位子の数は1つが適しているという分子設計の指針が得られた。

(2) 半導体表面の pH による制御

金属酸化物半導体は、ネルンスト

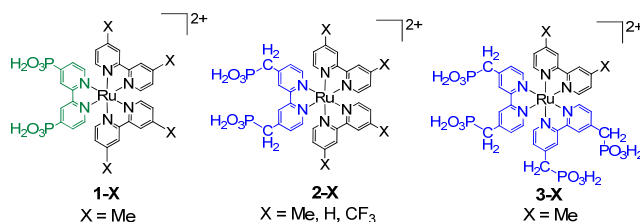


図2. 本研究で用いたRu(II)錯体

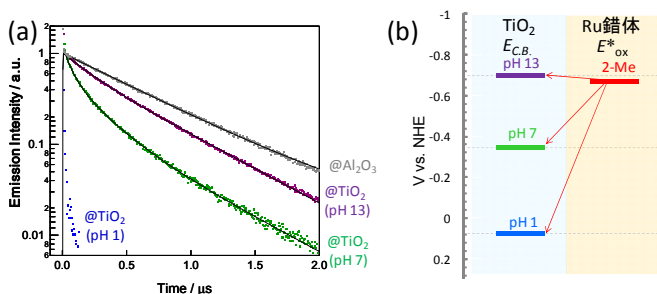


図3. (a) TiO₂ 表面の pH による発光減衰の変化と (b) 各 TiO₂ の伝導帯電位と Ru 錯体の励起状態の酸化電位

式に従い、pHが大きくなるにつれて伝導帯電位が負側にシフトすることが知られている。この性質を利用して、半導体への電子注入を抑制できるかを調べた。適切な pH の水溶液中で攪拌することで pH を調節した TiO₂ を種々調製し、その後、**2-Me** を吸着させた。この複合体の発光減衰を測定したところ、図3(a)に示すように、半導体表面がより塩基性であるほど、発光寿命が長くなり、不導体である Al₂O₃ に近づくことが分かった。すなわち、半導体表面の pH を調節することで、図3(b)のように TiO₂ の伝導帯と Ru 錯体の間の電位差を制御し、電子注入速度を抑制できることが明らかとなった。

以上述べたように、目的とは逆の電子注入を抑制するための Ru 錯体の分子設計および半導体の条件に関する指針を明らかにできた。

6. 2 半導体の伝導帯から金属錯体への電子移動の促進

水を還元剤とした CO₂ の資源化を可能とする金属錯体-半導体光触媒の創製に向けて、半導体としては、可視光により水の酸化を駆動する光触媒が望まれる。その有力な候補として TaON や LaTiO₂N が挙げられる。これらは、伝導帯電位も TiO₂ に比べると負側に位置するために半導体への電子注入が起こりにくく、目的とする電子移動を駆動しやすいと予想される。そこで、この 2 種類の半導体を、東京大学・堂免研究室の前田和彦助教より提供を受け、**2-X** と複合化させた。この複合系において、もし図1に示すような Z スキーム型の電子移動が生じていれば、Ru 錯体は還元的に消光されるはずである。これは、1で示した半導体への電子注入とは逆の電子移動であるので、pH による伝導帯電位やペリフェラル配位子による Ru 錯体の電位の変化に対して逆の挙動を示すと考えられる。そこで、Z スキーム型の電子移動を確認するために、Ru 錯体だけでなく半導体も同時に励起し、Ru 錯体からの発光減衰を観測した。

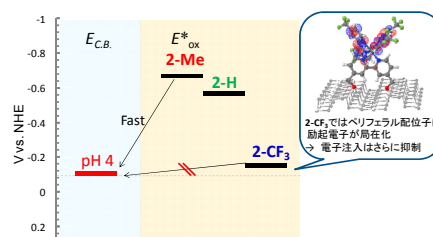


図4. TiO₂ の伝導帯電位と Ru 錯体の励起状態の酸化電位と **2-CF₃** の励起状態の電子分布

(3) 半導体の pH による影響

2-Me-TaON 複合系の TaON 表面の pH による Ru 錯体からの発光減衰の変化を図5に示す。TaON が塩基性になるほど、Ru 錯体の発光は速く減衰していることがわかる。これは図5で示した **2-Me-TiO₂** の **2-Me** を選択的に励起した場合とは逆の挙動であり、金属錯体から半導体への電子移動では説明できない。この結果より半導体の伝導帯から金属錯体の励起状態への電子移動が生じ、Ru 錯体の発光は還元的に消光されたと考えられる。

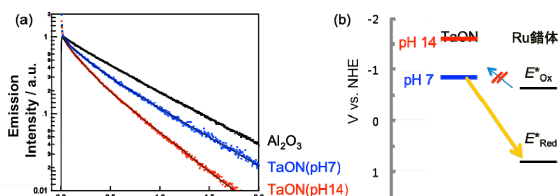


図5. (a) TaON 表面上の **2-Me** からの発光減衰の pH 変化および (b) TaON と **2-Me** の励起状態のエネルギーダイアグラム

(4) ペリフェラル配位子による影響

次に、TaON を pH13 に固定し、Ru 錯体のペリフェラル配位子を変えた **2-Me**, **2-H**, **2-CF₃** からの発光消光速度の変化を調べた。その結果、**2-Me** < **2-H** < **2-CF₃** の順により速い消光が観測された。これは、上述した Ru 錯体を選択的に励起した場合とは逆の挙動であり、励起状態の還元電位 (E^*_{red}) がより正側にある錯体ほど、速い減衰を示している。したがって、この結果からも、Ru 錯体の還元消光が生じていると考えられる。

このように、Ru 錯体および半導体を共に励起した場合には、半導体から金属錯体への電子移動が起こっていると考えると説明できない結果が得られた。そこで、この目的とする電子移動をさらに促進するための条件を検討した。

(5) Pt 担持による影響

半導体にPtを担持させると、Ptは励起電子を蓄積し、その結果、電荷分離を促進する効果があると報告されており、よく半導体光触媒の助触媒として用いられている。そこで、TaON や LaTiO₂N に Pt を担持した場合に、半導体から Ru 錯体への電子移動が促進されるかどうかを調べた。Pt 担持 LaTiO₂N に吸着させた 2-Me の発光減衰を図 6 に示す。明らかに Pt 担持により Ru 錯体の発光減衰は大幅に消光されていることがわかる。しかし、半導体を励起しない条件では、このような消光現象は見られなかった。したがって、この消光現象は、半導体上の励起電子が Pt に蓄積されたことで、Ru 錯体への電子移動が起こりやすくなったことに由来すると考えられる。すなわち、Z スキーム型の電子移動を促進するために、半導体に Pt を担持することは非常に有効である。

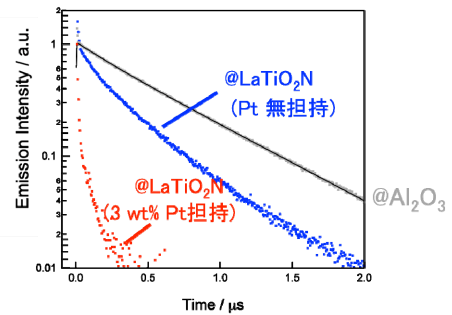


図6. Pt担持の有無によるLaTiO₂N上の2-Meの発光減衰の変化

以上の結果から、目的とは逆の電子移動を抑制する方法を確立し、目的とする Z スキーム型の電子移動を確認およびそれを促進するための条件も明らかにすることに成功した。今後、これらの知見をもとに、実際に Re 錯体などの触媒部を導入した図1に示した金属錯体-半導体複合光触媒系を合成し、水を電子源とした CO₂還元を駆動することができるかを調べていきたいと考えている。それに向けて、現在、図7に構造を示す触媒部と Ru 錯体を連結した複核錯体の合成を行っている。

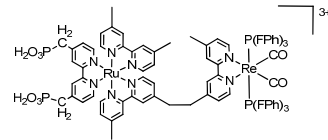
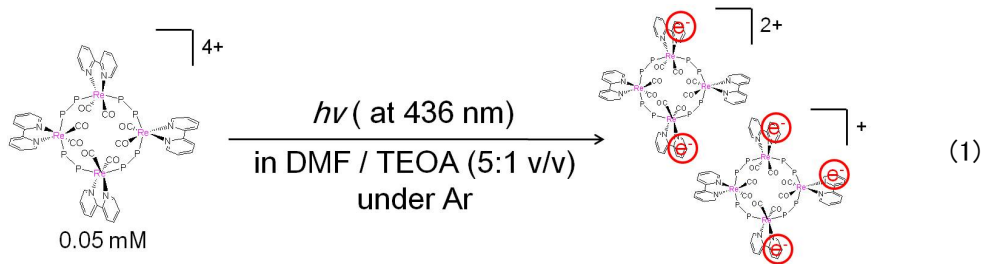


図7. 現在合成しているCO₂還元金属錯体光触媒

6. 3 多電子蓄積型光増感剤の開発と CO₂還元光触媒効率の記録更新

Ring⁴⁺を、還元剤 TEOA 共存下、可視光を照射すると、1分子内に2~3電子が蓄積されることが分かった(式1)。



Ring⁴⁺(図8)に、CO₂還元触媒としてレニウム単核錯体を共存させた条件下で光触媒機能を検

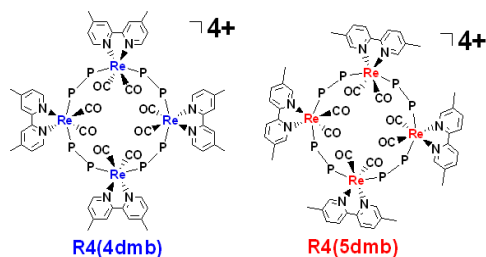


図8. Ring⁴⁺の構造

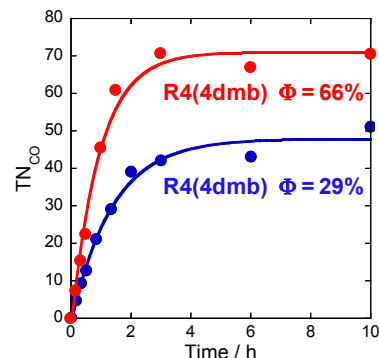


図9. CO₂光触媒還元反応の照射時間依存性

討すると、CO₂還元量子収率がこれまで報告された中で最高の値を示した(図9: CO生成の量子収率66%)。

Ring-POM ハイブリッドのX線結晶構造解析の結果を図10に示す。このハイブリッドは、DMSOに溶解するが、溶液中でも安定で1:1のイオンペアを形成していることが明らかになった。還元剤としてTEOA共存下、ハイブリッドに可視光を照射すると、蓄積電子数は Ring⁴⁺の場合よりさらに増加し、1イオンペア内に4電子以上が蓄積することが分かった。この電子蓄積は多段階で進行し、まず、POM部分がほぼ2電子還元される。その後 Ring 部の還元が進行する。

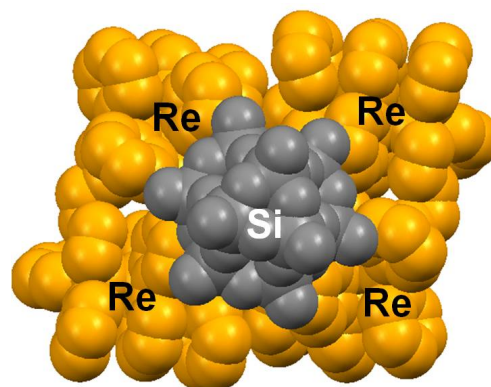


図10. Ring-POM ハイブリッドの結晶中での構造 : 黄色い部分が Ring⁴⁺で灰色が POM⁴⁻

6. 自己評価

数値化できる成果としては、世界最高の効率を示す CO₂還元光触媒の開発が挙げられる。

しかし、本研究課題でより重要な成果は、水を還元剤とした CO₂の資源化を可能とする金属錯体-半導体光触媒の開発に必須である、光電子移動の方向性制御法を確立し、実際に半導体側から金属錯体の励起状態への電子移動を観察できたことにあると考えている。これによって、我々が長年開発を進めてきた高レベルの CO₂還元能を示す金属錯体光触媒と、水を酸化可能な半導体光触媒の複合光触媒開発に道が開けた。すでに、複合系に必要な金属錯体光触媒の合成に取りかかっている。

また、光化学的に4電子を順次的にため込める Ring-POM ハイブリッドを発見したことも重要であると自負している。均一系光触媒に新たな進展を与え、光触媒を開発する上で安定な化合物を与えるために必要な多電子還元を進行させる新たな素材と方法論を提供できたと考える。

7. PO の見解

本研究は、光を用いた二酸化炭素還元による物質変換を目指し、新規光触媒系の創製によって、水の酸化と CO₂の還元をカップルさせることを目的とした研究である。

水の酸化を高効率で行う半導体光触媒と、CO₂を還元するルテニウム錯体光触媒を組み合わせた新規光触媒系の創製、半導体光触媒において水の酸化を行うと共に電子をルテニウム錯体光触媒に移動させ4電子以上の還元を可能とするシステムの開発が試みられ、その目的は達成されている。半導体から電子を取るという発想には新規性があり画期的である。CO₂還元光触媒効率には66%を記録している。学術という点において世界を先導する成果であり高く評価できる。

人工的に太陽エネルギーを直接、化学エネルギー変換することを人工光合成プロセスとよぶとすれば、本研究の究極の目標は「人工光合成」ということになる。本事業を開始した時点では「人工光合成」は、研究資源の配分や社会一般の関心・支持という観点からは日本では軽視されていた研究テーマであった。本事業遂行中に根岸英一博士がノーベル賞を受賞し、同博士が「人工光合成」研究の重要性を説いてから、その冷やかな空気は一変したが、このことは、如何に本研究が先見性・先導性をもっているかを物語っている、とあってよい。

光触媒による CO₂還元、有用物質化の道を拓いた研究であり、本事業のなかでも、とりわけ game changing のポテンシャルの高い研究成果であると評価できる。遠い将来、金属錯体が Ru, Re などのレアメタルではなく安価な金属に置き換えることができれば、その game changing 力は更に増すに違いない。

8. 研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

T. Yui, Y. Tamaki, K. Sekizawa, and O. Ishitani, Photocatalytic Reduction of CO₂: From Molecules to Semiconductors, Top. Curr. Chem. in press.

(2)特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3)口頭発表

①学会

国内 8 件, 海外 5 件

国内

・石谷治, “ルテニウム(I)錯体を中核とする新規光機能材料・光触媒の開発”, 九州錯体化学懇談会第 237 回例会, 2010 年 2 月 20 日, 福岡.

・ ISHITANI, O., “Artificial photosynthetic systems for reduction of NAD(P) model compounds and CO₂”, OCU International Symposium on the Foundation of Environmental Research, 2010年3月8日, 大阪.

・ ISHITANI, O., “Development of highly efficient photocatalysts for CO₂ reduction”, 第 90 日本化学会春季年会:本部主催シンポジウム「二酸化炭素固定化反応の新展開:基礎科学からのアプローチ」, 2010 年 3 月 28 日, 東大阪市.

・ISHITANI, O., “Development of highly efficient photocatalysts for CO₂ reduction”, 第 90 日本化学会春季年会:国際シンポジウム「光エネルギーと物質変換:人工光合成の未来」, 2010 年 3 月 28 日, 東大阪市.

・関澤佳太; 前田和彦; 西村直之; 小池和英; 由井樹人; 堂免一成; 石谷治 “半導体の欠陥準位による Ru 錯体の発光消光現象”, 第22回配位化合物の光化学討論会, 2010 年 8 月 3-5 日, 富山市.

・玉置悠祐; 小池和英; 石谷治. “ルテニウム(II)多核錯体による CO₂還元光触媒反応”, 第22回配位化合物の光化学討論会, 2010 年 8 月 3-5 日, 富山市.

・石谷治 “金属錯体を光触媒として用いる多電子還元系の構築”, 日本化学会第 4 回関東支部大会, 2010 年 8 月 31 日, 茨城.

・ ISHITANI, O. “Artificial light harvesting systems with Ru-Re multinuclear complexes and mesoporous organosilica”, 60th JSCC Symposium & 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA, 2010 年 9 月 27 日, 大阪.

海外

・ISHITANI, O. “Architecture of Efficient Photocatalysts for CO₂ Reduction Using Transition Metal Complexes”, 2nd International Symposium on Solar Fuels and Solar

Cells, Dalian, China, 2010年8月28-31日 Dalian, China.

・ASATANI, T.; ISHITANI, O. “Synthesis and photochemical properties of new hybrid systems constructed with polyoxometalates and ring-shaped Re(I) multinuclear complexes”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies(PACIFICHEM 2010), 2010年12月15-20日 Honolulu, USA.

・ISHITANI, O. “Artificial photosynthesis using metal complexes”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies(PACIFICHEM 2010), 2010年12月15-20日 Honolulu, USA.

・ISHITANI, O. “DEVELOPMENT OF ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS FOR REDUCTION OF AN NADP MODEL AND CO₂”, XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry, Ferrara, Italy, July 11-16, 2010.; 口頭: Ferrara, Italy.

・ISHITANI, O. “Artificial Photosynthesis using Metal Complexes”, Korea Chemical Society National Meeting, 2010年8月30日, Incheon, Korea.

②その他

国内 7件, 海外 3件

・玉置悠祐; 小池和英; 石谷治 “Improvement of Photocatalytic Abilities of Ru(II) Multinuclear Complexes for CO₂ Reduction”, 2010年光化学討論会, 2010年9月8-10日, 千葉.

・中川優樹; 小池和英; 森本樹; 石谷治 “Photocatalysis of Ring-shaped Multinuclear Rhenium Complexes for CO₂ reduction”, 2010年光化学討論会, 2010年9月8-10日, 千葉.

・田中真璃奈; 森本樹; 石谷治 “リング状レニウム(I)多核錯体を光増感剤、単核錯体を触媒として用いたCO₂光還元反応”, 第22回配位化合物の光化学討論会, 2010年8月3日-5日, 富山市.

・浅谷剛; 中川優樹; 森本樹; 由井樹人; 石谷治 “リング状レニウム(I)多核錯体-ポリ酸ハイブリッドの光多電子還元, 第22回配位化合物の光化学討論会, 2010年8月3日-5日, 富山市.

・関澤佳太; 小池和英; 由井樹人; 石谷治 “Control of Interfacial Photoelectron Transfer for Constructing Metal Complex-Semiconductor Hybrid Photocatalysts”, 60th JSCC Symposium & 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA, 2010年9月27-30日, 大阪.

・森本樹; 石谷治 “Photophysical and Photocatalytic Properties of Rhenium(I) Complexes with an Electron Pool”, 60th JSCC Symposium & 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA, 2010年9月27-30日, 大阪.

・浅谷剛; 中川優樹; 森本樹; 由井樹人; 石谷治 “Synthesis and photochemical properties of new hybrid systems constructed with polyoxometalates and ring-shaped Re(I) multinuclear complexes”, 60th JSCC Symposium & 60th Anniversary Conference

on Coordination Chemistry in OSAKA, 2010 年 9 月 27-30 日, 大阪.

・MORIMOTO, T.; Ishitani, O. “Photochemical and photocatalytic properties of rhenium(I) complexes bearing a viologen moiety”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies(PACIFICHEM 2010), 2010 年 12 月 15-20 日 Honolulu, USA.

・SEKIZAWA, K.; Koike, K.; Yui, T.; ISHITANI, O. “Control of Interfacial Electron Transfer between Ru(II) Complexes and Semiconductors for Constructing Artificial Photosynthesis ”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies(PACIFICHEM 2010), 2010 年 12 月 15-20 日 Honolulu, USA.

・TAMAKI, Y.; ISHITANI, O. “Photocatalytic CO₂ Reduction for Selective Formation of Formic Acid using Multinuclear Ruthenium(II) Complexes”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies(PACIFICHEM 2010), 2010 年 12 月 15-20 日 Honolulu, USA.

(4)その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)

受賞

・第 22 回配位化合物の光化学討論会「最優秀ポスター賞」浅谷剛
発表題目”リング状レニウム(I)多核錯体-ポリ酸ハイブリッドの光多電子還元”

学会での招待講演(口頭発表にも同じものを転記)

・石谷治, “レニウム(I)錯体を中核とする新規光機能材料・光触媒の開発”, 九州錯体化学懇談会第 237 回例会, 2010 年 2 月 20 日, 福岡.

・ ISHITANI, O., “Artificial photosynthetic systems for reduction of NAD(P) model compounds and CO₂”, OCU International Symposium on the Foundation of Environmental Research, 2010年3月8日, 大阪.

・ ISHITANI, O., “Development of highly efficient photocatalysts for CO₂ reduction”, 第 90 日本化学会春季年会:国際シンポジウム「光エネルギーと物質変換:人工光合成の未来」, 2010 年 3 月 28 日, 東大阪市.

・ ISHITANI, O., “Development of highly efficient photocatalysts for CO₂ reduction”, 第 90 日本化学会春季年会:本部主催シンポジウム「二酸化炭素固定化反応の新展開:基礎科学からのアプローチ」, 2010 年 3 月 28 日, 東大阪市.

・ ISHITANI, O. “**Artificial Photosynthesis using Metal Complexes**”, Korea Chemical Society National Meeting, 2010 年 4 月 30 日, Incheon, Korea.

・ ISHITANI, O. “DEVELOPMENT OF ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS FOR REDUCTION OF AN NADP MODEL AND CO₂”, XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry”, July 11-16, 2010.; Ferrara, Italy.

・ISHITANI, O. “Architecture of Efficient Photocatalysts for CO₂ Reduction Using Transition Metal Complexes, 2nd International Symposium on Solar Fuels and Solar Cells”, 2010 年 8 月 29 日 Dalian, China.

・石谷治 “金属錯体を光触媒として用いる多電子還元系の構築”, 日本化学会第 4 回 関東支部大会(2010), 2010 年 8 月 31 日, 茨城.

・ ISHITANI, O. “Artificial light harvesting systems with Ru-Re multinuclear complexes and mesoporous organosilica”, 60th JSCC Symposium & 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA, 2010 年 9 月 27 日, 大阪.

・ISHITANI, O. “Artificial photosynthesis using metal complexes”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies(PACIFICHEM 2010), 2010 年 12 月 15-20 日, Honolulu, USA.

大学や講演会等での依頼講演

・ISHITANI, O., “Architecture of highly efficient photocatalysts for CO₂ reduction” 2010 年 4 月 28 日, SK Energy 社において依頼講演、2010 年 4 月 30 日 Cheongju, Korea.

・ISHITANI, O., “Architecture of highly efficient photocatalysts for CO₂ reduction” 2010 年 4 月 29 日, Korea Univ.において依頼講演、2010 年 4 月 29 日 Chochiwon, Korea.

・石谷治 “二酸化炭素の光化学的資源化の重要性と現状”, 日本化学会 R&D 懇話会 (第 152 回), 2010 年 7 月 2 日, 東京都.

・石谷治、“金属錯体光触媒による二酸化炭素の光還元 –人工光合成研究の最前線–”, 錯体化学若手の会講師, 2010 年 8 月 11 日, 亀山市.

・ ISHITANI, O., “Architecture of highly efficient photocatalysts for CO₂ reduction” 2010 年 9 月 13 日-22 日, New Zealand の3大学で依頼講演、Univ. Otago, Massey Univ., and Victoria Univ.

・石谷治、“金属錯体を中核とした人工光合成系の構築” 広島大学特別講演会, 2010 年 11 月 16 日, 東広島市.