

石谷 治

東京工業大学理学院
教授

太陽光の化学エネルギーへの変換を可能にする分子技術の確立

§ 1. 研究実施体制

(1) 石谷グループ

- ① 研究代表者: 石谷 治 (東京工業大学理学院、教授)
- ② 研究項目
 - ・ 金属錯体合成
 - ・ 光触媒機能評価
 - ・ 半導体合成
 - ・ 金属錯体 - 半導体融合化評価

(2) 小池グループ

- ① 研究代表者: 小池 和英 (産業技術総合研究所 環境管理研究部門、主任研究員)
- ② 研究項目
 - ・ レーザー分光分析と反応機構解析

(3) 野崎グループ

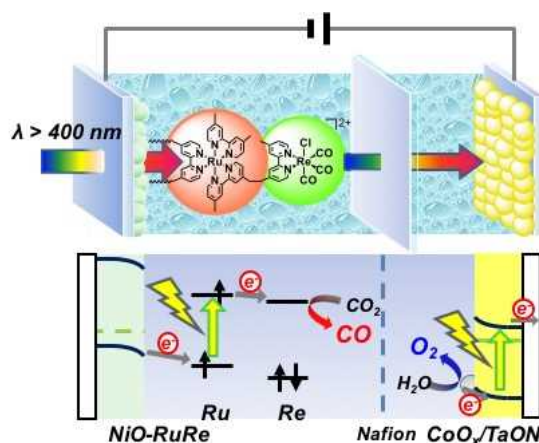
- ① 研究代表者: 野崎 浩一 (富山大学大学院理工学研究部、教授)
- ② 研究項目
 - ・ 半導体光電極などの薄膜中における光反応中間体の時間分解過渡吸収・発光スペクトル測定。
 - ・ 銅(I)、金(I)、パラジウム(II)、鉄(II)錯体などの新規光触媒の光物性測定と理論解析。
 - ・ 光触媒に用いられる遷移金属錯体の光反応経路の活性化エネルギーや活性化体積な

どの速度論的データの測定。

・速度論的データや過渡吸収・発光スペクトルに基づいた計算化学的シミュレーション解析による光触媒反応機構の解析と中間体の構造決定。

§ 2. 研究実施の概要

水中で高選択的な CO₂ 還元反応を進行させる Ru(II)-Re(I)金属錯体光触媒と NiO 半導体電極からなる光カソードを開発し、CoO_x/TaON 半導体光アノードと組み合わせて、水の酸化により生じた電子を利用した CO₂ の光還元を駆動可能な光電気化学セルを構築した(右図)。この成果は、金属錯体光触媒と半導体光触媒の複合系を用いて可視光照射下、水を電子源とした CO₂ の光還元を進行させた世界で初めての例である(論文1)。



レドックス光増感剤として高い機能を有する銅複核錯体(Cu-Cu)の開発に世界に先駆けて成功した。この錯体は、可視部に比較的強い吸収を有し、触媒反応において重要な活性種となる一電子還元種の安定性が高く、強い還元力を示す。この銅増感剤と、触媒として鉄錯体を合わせ用いることにより CO₂ の光触媒的還元反応を起こすことに成功した。この光触媒反応により、CO₂ は CO へと高選択的に還元され、その生成量子収率はΦ_{CO} = 7%、触媒の回転数はターンオーバー数 TON_{CO} > 270 であった。貴金属や稀少金属を用いない光触媒系としては高い性能を示しており、元素戦略的な価値のみならず、CO₂ 還元光触媒としても注目すべき新たな系であると言える。特に Cu 光増感剤の安定性は際だっており、今後様々なレドックス光触媒反応に応用される可能性がある(論文2)。

効率よく光電子移動を駆動するレドックス光増感剤である Ru(II)トリスジイミン型錯体と、容易に脱離するアセトニトリル配位子を有する Re(I)錯体を架橋配位子で連結した複核錯体を新たに合成した。この錯体を *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)/TEOA 混合溶媒に溶解し、それに 10%の CO₂ を含むアルゴンガスを吹き込むと、瞬時に CO₂ が Re(I)サイトに付加した CO₂ 付加錯体が定量的に生成した。CO₂ 濃度を 0.5%まで減少させても、CO₂ 付加錯体は 55%の収率で生成した。還元剤共存下、CO₂ 付加錯体に光照射(>500 nm)すると、高効率かつ高選択的に CO が生成した。注目すべきは、10%の CO₂ しか含まないアルゴンガス雰囲気下での CO 生成速度が、高純度 CO₂ 雰囲気下で行った反応とほぼ同じことである。また、いずれの気体を用いた場合も、光触媒の TON_{CO} は 1000 を超えた。CO₂ を 0.5%だけ含むアルゴンガス雰囲気下でも、CO 生成は、高純度 CO₂ 雰囲気下での反応の 60%程度の速度で進行した(論文3)。

【代表的な原著論文】

1. Photoelectrochemical Reduction of CO₂ Coupled to Water Oxidation Using a Photocathode with a Ru(II)-Re(I) Complex Photocatalyst and a CoO_x/TaON Photoanode
Go Sahara, Hiromu Kumagai, Kazuhiko Maeda, Nicolas Kaeffer, Vincent Artero, Masanobu Higashi, Ryu Abe and Osamu Ishitani
J. Am. Chem. Soc. **2016**, *138*, 14152-14158.

2. Photocatalytic CO₂ Reduction Using Cu(I) Photosensitizers with a Fe(II) Catalyst
Hiroyuki Takeda, Kenji Ohashi, Akiko Sekine and Osamu Ishitani
J. Am. Chem. Soc. **2016**, *138*, 4354–4357.
3. Photocatalytic Reduction of Low Concentration of CO₂
Takuya Nakajima, Yusuke Tamaki, Kazuki Ueno, Eishiro Kato, Tetsuya Nishikawa, Kei Ohkubo, Yasuomi Yamazaki, Tatsuki Morimoto and Osamu Ishitani
J. Am. Chem. Soc. **2016**, *138*, 13818–13821.