

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

(4) 「恩田」グループ

- ① 研究代表者: 恩田 健 (九州大学大学院理学研究院、教授)
- ② 研究項目
 - ・赤外分光法を用いた CO₂ 還元光触媒反応の機構解明

§ 2. 研究実施の概要

本年度の研究では、 $\text{Mn}(\text{X}_2\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}$ 型錯体を触媒、Cu 錯体を光増感剤とする高効率 CO_2 還元光触媒反応(量子収率 0.57、ターンオーバー数 1000 以上)を新たに見出した。これは、卑金属のみからなる CO_2 還元光触媒反応では、これまでに報告された中で最高の値である。また、 $\text{Fe}(\text{II})$ イオンと適切なジイミン分子の混合系を触媒、Cu 錯体を光増感剤とする特異的 CO_2 還元光触媒反応の両反応の機構解明を各グループの協力のもと行ってきた。特に、Cu 錯体光増感剤の光化学的初期過程について、レーザー分光法により光物理的見地からその励起状態ダイナミクスの解明を行った。また、光電子移動の重要な中間体である Cu 錯体光増感剤還元体の直接観測にも成功し、この生成プロセスについても明らかとなった。

ナノシート構造を有する有機半導体カーボンナイトライド(C_3N_4)が、ホスホン酸をアンカー部位として有する Ru 錯体と水中で強固に複合化できることが分かった。この特性を活かして光触媒反応条件を検討した結果、可視光照射下、水中におけるギ酸生成の触媒回転数とその選択率はそれぞれ最大で 2100, 98% に達した。これらの値は、報告されている類似の光触媒系の性能を大幅に超え、世界最高となった。¹⁾

Ru(II)-Re(I) 超分子錯体光触媒(RuRe)を p 型半導体 CuGaO_2 電極に固定化した CO_2 還元反応用光カソードを開発した。この光カソードは、 CO_2 還元生成物として CO を生成し、この光カソードを CoO_x/TaON 光アノードと組み合わせることにより、これまでに報告した NiO 電極を用いた結果では必要だった外部バイアスを印加することなく可視光のエネルギーのみで水を電子源とした CO_2 の光還元系の構築に世界に先駆けて成功した。(図 1)²⁾

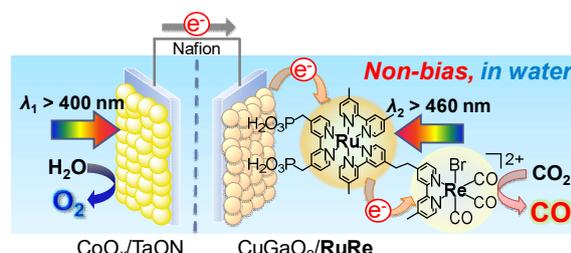


図 1. ハイブリッド光電気化学セルによる水を電子源とした CO_2 還元。

本年度の研究では、DMF/TEOA 系での Re(I) 錯体による高効率 CO_2 還元反応について、DFT 計算に基づいて反応機構を検討し、還元反応における TEOA の役割を明らかにした。また、竹田らによって開発された Cu(I) ジイミン二核錯体の超高速蛍光分光測定を行い、他の Cu(I) 錯体に比べて、最低励起状態の構造変化が小さいことが、レドックス光増感剤として良好な性能を示す原因の一つであることを明らかにした。

Ru(II)-Re(I) 金属錯体光触媒を用いた CO_2 還元反応は、最初に光増感部の Ru(II) 錯体が光吸収した後、多くの段階を経て起こっている。この過程を段階ごとに明らかにするために、様々な中間体を実時間その場検出できる時間分解赤外分光(TR-IR)の適用を行ってきた。本年度は、これまでの時間分解赤外分光装置の感度をさらに改善し、これまで観測出来なかった犠牲還元剤からの電子注入前の状態の観測に成功した。その結果、この段階では反応効率を下げる副反応はほとんど起こっていないことがわかった。³⁾

【代表的な原著論文】

- 1) Ryo Kuriki, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Masato Akatsuka, Daling Lu, Shinya Yagi, Tomoko Yoshida, Osamu Ishitani and Kazuhiko Maeda, "Robust Binding between Carbon Nitride Nanosheets and a Binuclear Ruthenium(II) Complex Enabling Durable, Selective CO₂ Reduction under Visible Light in Aqueous Solution", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 4867-4871
- 2) Hiromu Kumagai, Go Sahara, Kazuhiko Maeda, Masanobu Higashi, Ryu Abe and Osamu Ishitani, "Hybrid Photocathode Consisting of CuGaO₂ p-Type Semiconductor and a Ru(II)-Re(I) Supramolecular Photocatalyst: Non-Biased Visible-Light-Driven CO₂ Reduction with Water Oxidation", *Chem. Sci.* **2017**, 8, 4242-4249
- 3) Kazuhide Koike, David C. Grills, Yusuke Tamaki, Etsuko Fujita, Kei Okubo, Yasuomi Yamazaki, Masaki Saigo, Tatsuhiko Mukuta, Ken Onda and Osamu Ishitani, "Investigation of excited state, reductive quenching, and intramolecular electron transfer of Ru(II)-Re(I) supramolecular photocatalysts for CO₂ reduction using time-resolved IR measurements", *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 2961-2974