

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「新機能創出を目指した分子技術の構築」
研究課題「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」

追加支援報告書

研究期間 2019年4月～2020年3月

研究代表者：石谷 治
(東京工業大学理学院 教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では、地球温暖化、エネルギーや炭素資源の枯渇という問題を一挙に解決するための人工光合成技術の根幹となる CO₂ 還元光触媒の機能を飛躍的に向上させることを目指し、それに必要な分子技術の開発を行った。これまでの研究により、水を還元剤とし可視光をエネルギーとした CO₂ 還元反応を駆動する光電気化学システムを、分子光触媒を用いて始めて構築することに成功した。追加年度では、このシステムの性能を飛躍的に向上させることを目指して研究を行い、以下の成果を得ることができた。

昨年度終了間近に開発に成功した、ホスホン酸アンカーとビニル基の重合を組み合わせた方法により、まず配位していないフリーなジイミンを末端に有する錯体相を p 型半導体電極上に作成し、その後金属錯体触媒前駆体と、錯体相に含まれるジイミンを反応させることで電極の

表面に触媒部を固定化された分子光カソードを合成する方法を最適化した。合成した新規分子光カソードと、n 型半導体光アノードを組み合わせることで、水を還元剤とする CO₂ 還元反応がバイアスを掛けることなく進行する光電気化学

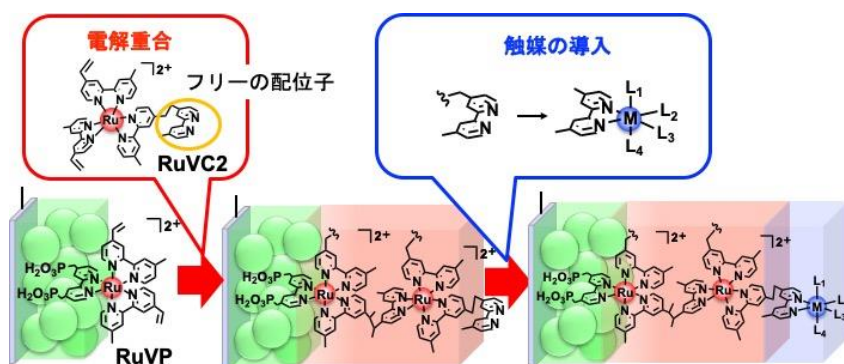


図 1. ビニル基の重合を用いた 2 段階分子光カソード合成

システムを構築した。CoO_x/BiVO₄ を光アノードとして組み合わせて用いた場合、24 時間照射しても CO₂ 還元能はほとんど低下せず、CO と HCOOH および水の酸化生成物である O₂ が連続的に生成し、耐久性の飛躍的向上に成功した。CO₂ 還元のパラデー効率は 90% を越え、光エネルギー変換効率は 1.3×10⁻²% であった。

(2) 顕著な成果

<優れた分子技術としての特筆すべき成果>

概要: ビニル基の還元的重合により分子光カソードを構築する場合、中間体のラジカル種と金属錯体触媒部の反応により触媒機能が低下する問題があった。この問題を、以下に記す 2 つの方法で解決することに成功した。(1) 重合する時点で触媒部の代わりにフリーなビピリジンを導入したモノマーを用い、重合後に錯体部を導入する。(2) ビニル基の還元的重合の代わりにピロール基の酸化的重合を用いる。何れの方法を用いても、高い安定性を与えることがわかり、今後、分子光カソードだけではなく、分子光アノードを構築する際にも有用な知見である。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

概要: ビニル基の還元的重合する時点でフリーなビピリジンを導入したモノマーを用い、重合後に錯体部を導入する方法により構築した新規分子光カソードは、100 時間光触媒反応を行ってもほとんど性能の低下が起こらず、高選択的に CO₂ 還元反応を駆動した。半導体光アノードと組み合わせた水による CO₂ 還元光触媒反応においても同様の高耐久性と選択性を示した。光エネルギー変換効率も大幅に向上しており、本 CREST 研究で新規に開発した分子光

カソード構築に向けた分子技術は今後大きく発展する可能性がある事を明確に示すことが出来た。

<代表的な論文>

Kamata, R.; Kumagai, H.; Yamazaki, Y.; Sahara, G.; Ishitani, O., Photoelectrochemical CO₂ Reduction Using a Ru(II)-Re(I) Supramolecular Photocatalyst Connected to a Vinyl Polymer on a NiO Electrode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 5632-5641.

Kumagai, H.; Nishikawa, T.; Koizumi, H.; Yatsu, T.; Sahara, G.; Yamazaki, Y.; Tamaki, Y.; Ishitani, O., Electrocatalytic reduction of low concentration CO₂. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1597-1606.

Ambra M. Cancelliere, A. M.; Puntoriero, F.; Serroni, S.; Campagna, S.; Tamaki, bY.; Saito, D; Ishitani, O., Efficient Trinuclear Ru(II)-Re(I) Supramolecular Photocatalysts for CO₂ Reduction Based on a New Tris-chelating Bridging Ligand Build Around a Central Aromatic Ring, *Chem. Sci.* (DOI: 10.1039/C9SC04532E).

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 石谷グループ

研究代表者：石谷 治（東京工業大学理学院 教授）

研究項目

- ・ CO₂還元光触媒を駆動する分子光カソードの開発
- ・ CO₂還元光触媒を駆動する分子光カソードの高機能化
- ・ 水、可視光によるCO₂還元を駆動する光電気化学系の構築と評価

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

- ・ 低濃度CO₂還元触媒に関する共同研究と企業と開始した。
- ・ メッシーナ大学(イタリア)のSebastiano Campania教授のグループと「新たなCO₂還元超分子光触媒の開発」に関する共同研究を行っている。