

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」

研究終了報告書

研究期間 2013年10月～2019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举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。その結果、以下の成果を得ることができた。

1. 小池グループおよび恩田グループと共同で解明した超分子光触媒の反応機構に基づき、分子設計および反応系の最適化を行うことで、CO₂還元光触媒の高機能化に成功した。

本研究で得られた分子技術を活用して、レドックス光増感部として、Ru(II), Ir(III), Os(II)錯体を、触媒部として Re(I), Ru(II), Mn(I), Rh(III)錯体を有する多様な超分子光触媒の合成に成功し、それらが何れも高い CO₂還元光触媒能を示すことを明らかにした。

2. 金属錯体光触媒と半導体光触媒を創発的に融合することで、二光子を順次的に利用し、強い酸化力と高い CO₂還元能を共に発現する新規ハイブリッド光触媒の開発に成功した。

様々な半導体と、Ru(II)-Re(I)および Ru(II)-Ru(II)超分子光触媒を組み合わせたハイブリッド光触媒を合成し、その構造や電子状態と光触媒特性の相関を詳細に検討した結果、CO₂還元のターンオーバー数が 3 万を越える高耐久性のハイブリッド光触媒を開発することに成功した。これらのハイブリッド光触媒は、水中でも高い CO₂還元選択性を示した。

3. 水中で高選択的な CO₂還元反応を進行させる Ru(II)-Re(I)超分子光触媒と p 型半導体 NiO 電極からなる分子光カソードを開発した。この分子カソードと、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 CO₂の光還元を利用する光電気化学セルを構築した。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光還元を進行させた世界で初めての例である。

この新規ハイブリッド光電気化学系の性能は、p 型半導体を CuGaO₂に変更し、Ag および Au 微粒子を担持することで大幅に向上し、無バイアスで、可視光のみをエネルギー源、水を還元剤とした CO₂の CO への還元が進行した。CO 生成のターンオーバー数は 130 を越えた。

新たに開発した Ru(II)-Ru(II)超分子光触媒の固定化法を用いて作成した分子光カソードを用いると、24 時間光照射を続けても光触媒特性が維持された。

本研究は、CREST と連携して推進した日仏二国間研究プロジェクト(SICORP, PhotoCAT project)により、当初予定していたよりも大幅に短い期間で進展し、水により CO₂還元が可能なる可視光駆動光触媒系の構築に成功することができた。

4. 元素戦略に則った CO₂還元光触媒の開発に成功した。高いレドックス光増感機能と安定性を有する、Cu(I)二核錯体を新たに開発した。この Cu(II)錯体レドックス光増感剤と、Fe(II)錯体もしくは Mn(I)錯体触媒を組み合わせることで高い効率で CO₂還元を駆動する光触媒系を構築することができた。特に、Mn(I)錯体触媒と組み合わせた光触媒系の機能は優れており、CO₂還元量子収率は 57%、ターンオーバー数 1300 を越えた。

この光触媒能は、従来の貴金属錯体や稀少金属錯体を用いた系と遜色なく、地球上に多く存在する元素のみを用いても、効率の良い CO₂還元光触媒系を構築することが可能である事を明確に示した初めての例である。

5. 脱プロトン化したトリエタノールアミンを配位子とする Re(I)錯体が、CO₂を効率よく取り込み炭酸エステル配位子に変換することを見出した。野崎グループの計算化学の成果に基づいた金属錯体の分子設計により、この CO₂捕獲反応の効率を向上させる分子技術を確認した。また、同様の CO₂捕獲機能を、Mn(I)錯体が有することを見出した。

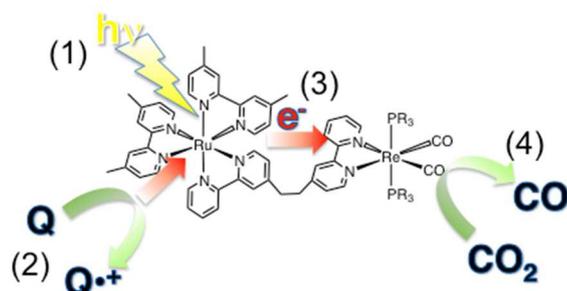
Re(I)錯体の CO₂捕獲機能を活用することで、低濃度の CO₂を直接還元する新規光触媒

系および電気化学触媒系を構築することに成功した。このことにより、低濃度 CO₂(数%~十数%)を含む火力発電所や製鉄工場などの排出ガスから、エネルギーを多量に消費する CO₂濃縮過程を経ることなく直接還元できる可能性が示された。

(2) 顕著な成果

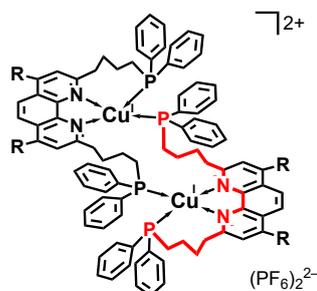
1. 高機能超分子光触媒開発に有用な分子技術の確立

概要： 超分子光触媒を用いた CO₂還元反応の機構を、様々な時間分解分光法を駆使することにより解明し(図)、その高機能化に必要な分子技術を確認することに成功した。この分子技術を活用することで、高機能かつ高耐久性の CO₂還元光触媒を多数開発した。また、超分子光触媒を、半導体などの固体材料に固定化する方法を確認した。



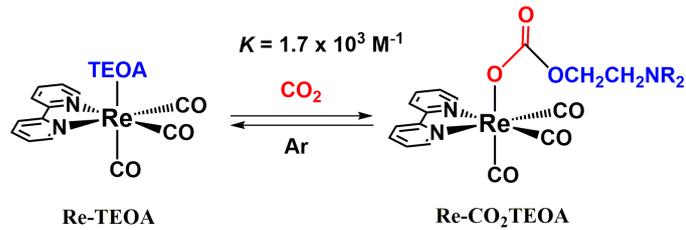
2. 高機能 Cu(I)錯体光増感剤の開発

概要： 高いレドックス光増感機能と安定性を有する新規 Cu(I)二核錯体を開発した(図)。これまで報告されている発光性の Cu(I)錯体は、CO₂還元反応でよく用いられる極性溶液中では不安定で、励起寿命も短くなってしまふ。今回開発した Cu(I)二核錯体は、これらの問題を解決しているだけではなく、従来の貴金属錯体光触媒と比べて、より強い還元力を示す特徴を有する。今後、CO₂還元だけではなく、様々な光レドックス触媒反応にも用いられる可能性がある。



3. 低濃度 CO₂を捕獲し直接還元する錯体触媒の創製

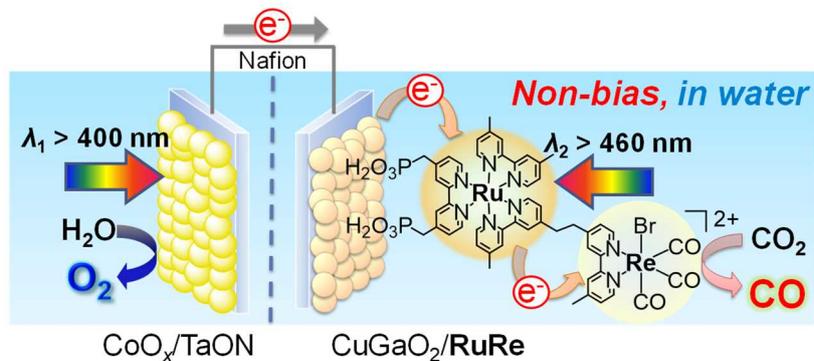
概要： CO₂還元触媒として報告されている Re および Mn 錯体の配位子として、脱プロトン化したトリエタノールアミンを導入すると、錯体が CO₂を高効率に分子内へ取り込み、CO₂付加体に変換されることを見いだした(式)。この成果は、低濃度 CO₂を触媒自体が捕獲濃縮することができる点で、CO₂還元資源化の分野におけるブレークスルーとなる可能性がある。また計算化学的手法により、多様な金属錯体の CO₂捕獲能を評価する方法を確立したので、今後同様の機能を持つ触媒の開発に繋がると期待される。



< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

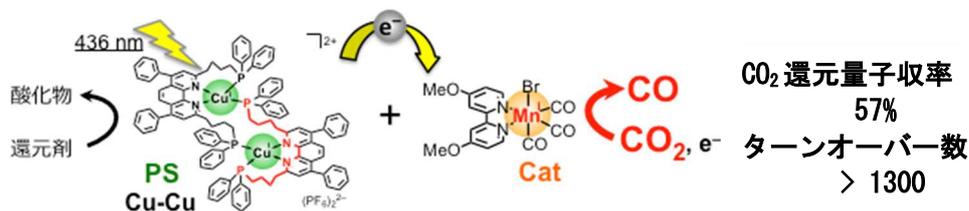
1. 可視光をエネルギー源、水を還元剤とする CO₂ 還元光電気化学システムの構築

概要： 金属錯体光触媒と半導体光触媒を融合し、2 光子を順次的に利用することで、強い光酸化力と CO₂ 還元能を同時に発現するZスキーム型ハイブリッド光触媒を世界に先駆けて開発した。このハイブリッド光触媒の高性能化に必要な分子技術を確認した。金属錯体光触媒を中核とする分子光カソードと、半導体光触媒を基盤とする光アノードを組み合わせることで、可視光をエネルギー源とし、水を還元剤とする CO₂ の触媒的光還元成功した(図)。



2. 元素戦略に則った CO₂ 還元光触媒系の開発

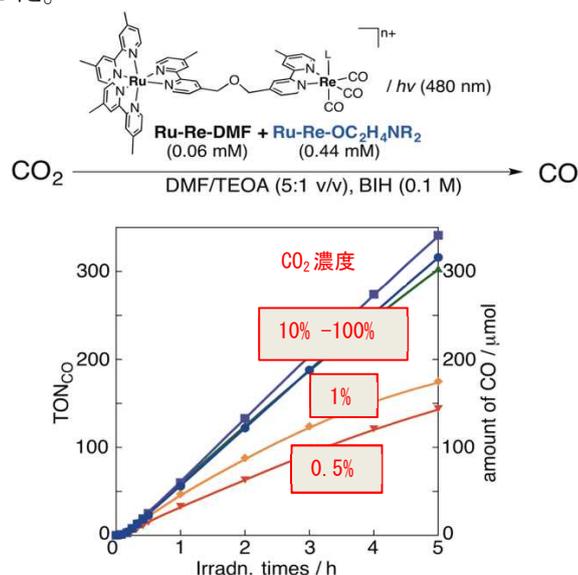
概要： Mn 錯体および Fe 錯体を触媒として用い、上述した Cu(I)二核錯体をレドックス光増感剤として用いることで、貴金属や稀少金属を用いない CO₂ 還元光触媒反応を進行させることに成功した。特に、Mn 錯体触媒を用いた系では、CO₂ 還元の量子収率 57%、ターンオーバー数 1300 以上と高い光触媒特性を示した(図)。この結果は、貴金属を用いた従来の光触媒系と比べても遜色はなく、今後人工光合成の実用化を目指した研究を展開する上で重要な指針を与える。



3. 低濃度 CO₂ を直接還元する光触媒系および電気化学触媒系の開発

概要： CO₂ 捕獲機能を有する触媒を組み込んだ Ru(II)-Re(I) 超分子光触媒を合成し、CO₂ 濃度が 0.5% しかないガスからも効率よく CO₂ を捕集・光還元する光触媒システムの構築に成功した(図)。また、CO₂ 捕獲機能を有する Re 錯体を触媒として用いることで、通気ガス中に 1% 程度しか含まれていない CO₂ を高い効率で電解還元する事が可能となった。様々な CO₂ 排出源からのガスを濃縮することなく使える技術となる可能性がある

ので特許出願を行った。



< 代表的な論文 >

Go Sahara, Hiromu Kumagai, Kazuhiko Maeda, Nicolas Kaeffer, Vincent Artero, Masanobu Higashi, Ryu Abe and Osamu Ishitani, 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, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 14152-14158.

Hiroyuki Takeda, Kenji Ohashi, Akiko Sekine, and Osamu Ishitani, Hiroko Kamiyama, Kouhei Okamoto, Mina Irimajiri, Toshihide Mizutani, Kazuhide Koike, Akiko Sekine, Osamu Ishitani, Highly Efficient and Robust Photocatalytic Systems for CO₂ Reduction Consisting of a Cu(I) Photosensitizer and Mn(I) Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17241-17254.

Takuya Nakajima, Yusuke Tamaki, Kazuki Ueno, Eishiro Kato, Tetsuya Nishikawa, Kei Ohkubo, Yasuomi Yamazaki, Tatsuki Morimoto, and Osamu Ishitani, "Photocatalytic Reduction of Low Concentration of CO₂" *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13818-13821.

§ 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

- ・ 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（産業技術総合研究所）

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）

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

研究代表者：野崎 浩一（富山大学大学院理工学研究部、教授）

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)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

研究代表者：恩田 健（九州大学大学院理学研究院、教授）

恩田氏の九州大学教授就任により、平成 29 年度より分離

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) 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

本 CREST プロジェクトで最重要課題に位置付けている「水を還元剤とし CO₂還元を駆動する光触媒システムの開発」が当初予定していたよりも大幅に短い期間で進展したのは、Dr. Vincent Artero グループおよび京都大学の阿部竜教授の研究室との間で、学生の相互訪問し現地で実験を行ったことが大きく寄与している。このような綿密な共同研究が行うことができたのは、本 CREST と連携して推進した日仏二国間研究プロジェクト(SICORP, PhotoCAT project)に採択していただいたおかげである。この PhotoCAT project は昨年度終了したが、現在も共同研究を継続している。

また、本 CREST の国際共同研究支援で行った Prof. Marc Robert 研究室との共同研究も大変生産的であった。数ヶ月間に行った共同実験で得られた結果は、J. Am. Chem. Soc.に

communication として掲載され、また JST、東工大、フランス CNRS から共同でプレス発表がなされた。この共同研究も継続的に行うことになっている。

このように、適切な国内外のグループとの共同研究は大変生産的であり、人工光合成の関する有効なネットワーク構築が可能な状態である。