

「新機能創出を目指した分子技術の構築」  
平成 25 年度採択研究代表者

H25 年度 実績報告
----------------

石谷 治

東京工業大学 大学院理工学研究科  
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(東京工業大学)

① 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)

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(産業技術総合研究所)

① 研究代表者:小池 和英 (産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門、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

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可能性のある技術として、CO<sub>2</sub>還元を駆動する新たな光触媒を開発する。そのために、可視光駆動 CO<sub>2</sub>還元光触媒の高機能化、元素戦略に則った光触媒の開発、錯体光触媒と半導体光触媒の融合、より有用な二酸化炭素還元生成物を与える光触媒の開発を行った。開発するすべての系の CO<sub>2</sub>還元光触媒能を評価し、また、小池グループ・野崎グループと協力しつつその反応機構の一部を解明した。以下に本年度の具体的な実施項目を述べる。

### 1. 超分子錯体光触媒-半導体光触媒ハイブリッドによる CO<sub>2</sub>還元

Ru(II)-Ru(II)超分子錯体光触媒と Ag 担持 TaON とで構成されるハイブリッド光触媒の性能向上と反応系の多様化を試みた。TaON を半導体光触媒として用いた系では、Ag の担持法を検討し、また種々の超分子錯体の適用を試みた。含浸法、液相還元法及びアークプラズマ法を用いて Ag を担持した TaON と Ru-Ru 超分子錯体のハイブリッドを用い、CO<sub>2</sub>還元光触媒反応を行った。いずれの担持法でも Z スキーム型機構で CO<sub>2</sub>還元が進行し、ギ酸が主生成物として得られた。現状では、含浸法で得られた光触媒が最も高い効率を示し、ギ酸発生ターンオーバー数は 130 を越えた。今後、さらに担持金属の最適化を進める予定である。2 種の Ru(II)-Re(I) 超分子錯体と Ag 担持 TaON ハイブリッドを合成し、それらを用いた CO<sub>2</sub>還元反応を試みたが、CO<sub>2</sub>の還元は触媒的に進行しなかった。現在、この原因を調べている。半導体として ATaO<sub>2</sub>N (A = Ba, Sr, Ca)を検討した。これらの半導体に Ru(II)-Ru(II)超分子錯体を吸着させたハイブリッドを調製し、その CO<sub>2</sub>還元光触媒能を検討した。その結果、CaTaO<sub>2</sub>N を用いた系で、比較的効率よく CO<sub>2</sub>が還元され、触媒的にギ酸が生成することを見出した。

アンカーとしてメチルホスホン酸基を導入した Ru(II)-Re(I) 超分子錯体を NiO 半導体表面に結合させたハイブリッド光電極を用いた CO<sub>2</sub>還元反応に関して精査した。その結果、励起された Ru 光増感部への、NiO からの電子注入によって反応が開始され、還元された Ru 光増感部から Re 触媒部への分子内電位移動を経由して CO<sub>2</sub>が CO へと還元されることが明らかになった。この成果に関する論文は現在執筆中であり、6月の投稿を目指している。

### 2. 元素戦略に則った光触媒の開発

元素戦略の立場から、Mn(I)および Fe(II)錯体の触媒能、および Cu(II)錯体のレドックス光増感能を検討し、*fac*-[Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br] (2,2'-ビピリジン)を CO<sub>2</sub>還元触媒、Ru 錯体を光増感剤として用い可視光を照射することで、ギ酸が触媒的に生成することを見出した。これは、Mn 錯体を用いて CO<sub>2</sub>還元反応が光触媒的に進行した初めての例である。興味深いことに、同じ錯体を電気化学的還元触媒として用い CO<sub>2</sub>の還元を行うと、生成物は CO に切り替わる。この場合の真の活性触媒は、Mn(I)単核錯体が1電子還元されることによって生成する Mn<sup>2+</sup>核錯体であると推定されている。一方、我々が今回開発した Mn 錯体の光触媒反応中における構造変化を検討した結果、Mn 錯体は、やはり反応のごく初期に2核錯体に変換されるが、これがさらに光反応により真の活性触媒に変換されることにより、ギ酸が高選択的に生成することが分かった(成果論文 1)。この真の活性種は Mn<sup>2+</sup>

ラスターの可能性が高いことが示唆される結果が得られつつある。もしこれが正しければ、これまで報告例のない金属クラスターCO<sub>2</sub>還元触媒となるので、現在慎重に同定を進めているところである。

### § 3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### 論文詳細情報(国内)

なし

##### 論文詳細情報(国際)

1: H. Takeda, H. Koizumi, K. Okamoto, O. Ishitani, “Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using a Mn complex as a catalyst”, Chem. Commun., 50, 1491-1493, 2014 (DOI: 10.1039/C3CC45532G)