

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

- 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

- 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

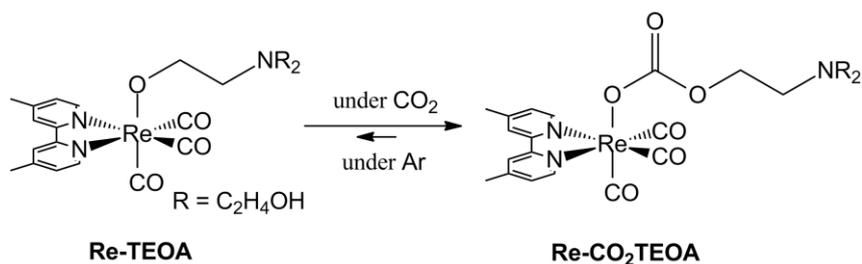
(3) 「野崎」グループ

- 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。

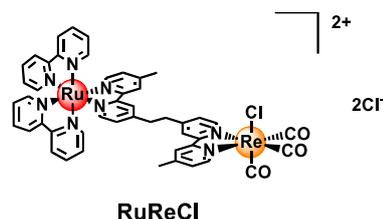
§2. 研究実施の概要

火力発電所等から排出される気体には、低濃度の CO_2 (10%程度)しか含まれていない。その濃縮には、多くのエネルギーとコストが必要なので、低濃度の CO_2 を直接還元できる触媒反応系の実現が望まれる。当研究室は、トリエタノールアミン(TEOA)を配位子として有するレニウム(I)錯体 (**Re-TEOA**)が CO_2 を高効率に分子内へ取り込み、二酸化炭素付加体 (**Re-CO₂TEOA**)変換されることを見いだした(下式)。



そこで本年は、この **Re-CO₂TEOA** 生成反応を活用することで、低濃度の CO_2 を効率よく還元する電気化学および光触媒反応系の構築を目指して研究を行った。様々な濃度の CO_2 を基質として **Re-CO₂TEOA** を用いた定電位電解を行うと、 CO_2 濃度を 10%程度まで低くしても、ほぼ定量的に CO_2 が CO へと還元される電気化学触媒系及び光触媒系を構築することに成功した。

Ru(II)-Re(I)超分子光触媒(**RuReCl**, 右図)は、水中でも効率良く CO_2 を還元できることを明らかにした。この結果は、半導体光触媒と超分子光触媒を組み合わせることにより、水を還元剤とした CO_2 の光還元を駆動する Z-スキーム型ハイブリッド光触媒が開発できる可能性があることを示す結果である。



可視光照射により水を酸化可能な光アノードと、 CO_2 を還元可能な光カソードの二つの電極からなる光電気化学的な Z スキーム型 CO_2 還元システムの構築を目指している。このプロジェクトの成否を決める鍵となる CO_2 を還元する光カソードとして、p 型半導体である NiO 上に、**RuReCl** にアンカーとしてメチルホスホン酸基を導入した錯体を固定化した電極を作成した。この複合電極に対し、炭酸水素ナトリウム(50 mM)水溶液中、 CO_2 雰囲気下、-0.7 V vs. Ag/AgCl の電位において可視光を照射した。その結果、 CO が触媒的に生成した。

「論文」

- E. Kato, H. Takeda, K. Koike, K. Ohkubo, O. Ishitani, “Ru(II)-Re(I) Binuclear Photocatalysts Connected by $-\text{CH}_2\text{XCH}_2-$ (X = O, S, CH_2) for CO_2 Reduction”, Chem. Sci. 2015, in press. (DOI: 10.1039/C4SC03710C)
- A. Nakada, K. Koike, T. Nakashima, T. Morimoto, O. Ishitani, “Photocatalytic CO_2 Reduction to Formic Acid Using a Ru(II)-Re(I) Supramolecular Complex in an Aqueous Solution”, Inorg. Chem. 2015, in press. (DOI: 10.1021/ic502707t)
- Y. Ueda, H. Takeda, T. Yui, K. Koike, Y. Goto, S. Inagaki, O. Ishitani, “A Visible-Light Harvesting System for Efficient CO_2 Reduction Using a

Supramolecular Ru(II)-Re(I) Photocatalyst Adsorbed in Periodic Mesoporous Organosilica”, *ChemSusChem*, 8, 439-442, 2015 (DOI: 10.1002/cssc.201403194)