

「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

H27 年度 実績報告書

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。

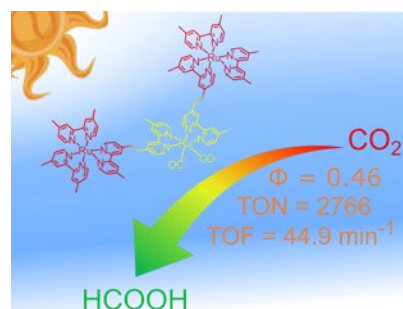
・速度論的データや過渡吸収・発光スペクトルに基づいた計算化学的シミュレーション解析による光触媒反応機構の解析と中間体の構造決定。

§ 2. 研究実施の概要

【可視光駆動 CO₂還元光触媒の高機能化】

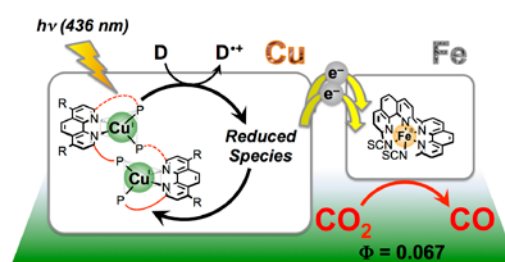
Ru(II)-Re(I)₂核錯体光触媒による CO₂還元反応に関する機構解明を行い、それに基づいた高機能 CO₂還元光触媒の開発に成功した。この光触媒反応は、水中でも効率よく進行する。

ルテニウム(II)3核錯体を光触媒とし、新たに開発した還元剤(ベンゾイミダゾール誘導体)を用いることで、これまで報告された中で最も高効率かつ高耐久性を示す、CO₂をギ酸に選択的に還元する光触媒の開発に成功した。



【元素戦略に則った光触媒の開発】

Cu(I)2核錯体を光増感剤、Fe(II)錯体を触媒として用いた CO₂光還元触媒反応系の開発に世界に先駆けて成功した。生成物はCOであり、その生成量子収率は約7%、触媒の回転数は270を超えた。RuやReなどの貴金属、稀少金属を用いない光触媒系としては、ずば抜けた性能を示しており、元素戦略的な価値のみならず、CO₂還元光触媒としても注目すべき新たな系であると言える。



【錯体光触媒と半導体光触媒の融合】

Ru(II)複核錯体-Ag担持 TaON複合光触媒(RuRu/Ag/TaON)は、水溶液中においても可視光照射下、Z-スキーム型の電子移動を経由して CO₂をギ酸へと高選択的に還元する事を明らかにした。

Ru(II)複核錯体を、有機高分子半導体であるカーボンナイトライド(C₃N₄)に吸着担持した複合体(RuRu/C₃N₄)を光触媒として用いることで CO₂が効率よく進行することを見出した(図2)。最適化条件下では、ターンオーバー数は30,000を超え、半導体-金属錯体ハイブリッド光触媒系の中で最も高い耐久性を示した。本光触媒系も水中で CO₂還元反応を駆動する。

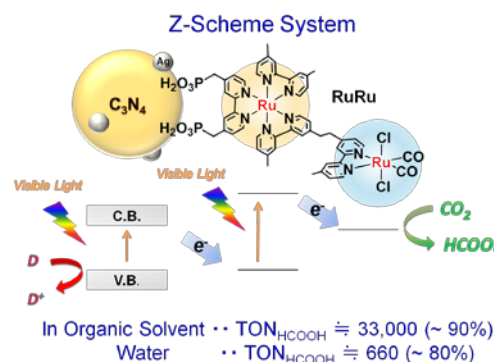


図4. RuRu-C₃N₄ハイブリッド光触媒

500 nm以上の光エネルギーを吸収できる半導体 LaTaON₂を合成し Ru(II)複核錯体とハイブリッド化することにより、従来のハイブリッド光触媒よりもより長波長の光を吸収して CO₂の光触媒的還元が進行する系を構築することに成功した。

主要な発表論文: *Green Chem.*, 18, 139–143, 2016; *Chem. Sci.*, 6, 7213–7221, 2015; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 13092–13097, 2015