

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24107005

研究課題名(和文)二酸化炭素還元光触媒能を有する人工光合成システム

研究課題名(英文)Development of artificial-photosynthesis systems with photocatalysis of CO₂ reduction

研究代表者

石谷 治(Ishitani, Osamu)

東京工業大学・理学院・教授

研究者番号：50272282

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 81,300,000円

研究成果の概要(和文)：Re-リング光増感剤を用い最も高い量子収率でCO₂を還元することに成功した。CO₂のCOへの光還元選択性が50%を超えるAg修飾金属酸化物光触媒を開発した。超分子錯体光触媒とメソポーラス有機シリカを複合化することで捕集機能を有するCO₂還元光触媒系を構築した。超分子錯体光触媒を固定化したNiO光カソードと、水酸化光アノードを組み合わせることで、水によるCO₂の還元成功した。Agのコートにより導電性カーボン多孔体による電気化学的CO₂還元速度を向上させた。2つのアミノ基を持つ4,4'-ビピリジニウム塩分子を用いて、NADHを用いた場合と比較して560倍FDHの酵素活性を向上させた。

研究成果の概要(英文)：We developed the following new photocatalytic systems for CO₂ reduction: (1) mix systems of Re-rings and various metal-complex catalysts, which are the most efficient photocatalysts in the reported ones up to now, (2) Ag-deposited metal-oxide photocatalysts, which showed high selectivity of CO₂ reduction (higher than 50%), (3) a supramolecular-photocatalyst loaded mesoporous organosilica, which had high light-harvesting ability, i.e., about ten times higher efficiency of CO₂ reduction compared to the same photocatalyst in the mesoporous silica gel. The rate of electrochemical reduction of CO₂ by using conducting mesoporous carbon electrode could be improved by coat with Ag. The enzyme activity of FDH could be 560 times improved by using 4,4'-bipyridine with two amino groups as an electron mediator compared to that using the coenzyme NADH.

研究分野：光反応化学

キーワード：人工光合成 光触媒 CO₂還元

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の燃焼による大量消費は、化石資源の枯渇によるエネルギー危機や炭素原料の高騰に加え、大気中 CO₂ 濃度の上昇による地球温暖化という人類の将来に暗い影をおとす深刻な問題を招くのではないかと強く危惧されている。これら3つの問題はお互いに複雑にリンクしているので、個別の問題への対処法だけではその効果に限界がある。これらの問題を本質的に解決するためには、産業活動における炭素循環サイクルを完結させる人工光合成システム、すなわち太陽光をエネルギー源とし、水を還元剤として用いる CO₂ の資源化技術の実用化が必要不可欠である。A04 班では、その中核的技術の一つである CO₂ の光還元に関わる科学・技術の飛躍的發展を目指した。

2. 研究の目的

CO₂ の資源化技術の実用化に向け、中核技術である CO₂ の光還元に関わる科学・技術の飛躍的發展を目指した。

研究代表者と分担者は、金属錯体および半導体光電極、固体触媒、酵素という異なる分子・材料を用いた CO₂ の光還元反応を独自の立場で研究し、この分野で世界をリードする成果を上げてきた。本申請研究では、それらの研究をさらに深化させると同時に、A04 班内および他班との深い議論や共同研究を行い、各研究者が持つ多様な材料や手法を融合的に活用することで、個別に研究していたのでは達成できない困難な課題にも挑戦した。A04 班内の研究者が協力することにより、ごく限られた組み合わせしか報告例のない半導体、金属錯体、酵素を融合した新たな光触媒が開発されることが期待でき、さらに、A01 班との連携による光捕集機能の付与、A02 班との共同研究による水を還元剤とする多様なシステムとの融合を行うことで、人工光合成研究におけるブレークスルーを目指した。

3. 研究の方法

最初に CO₂ 還元を駆動する光触媒もしくは触媒として、金属錯体、半導体、酵素を最適化（幅広い可視光の吸収、高効率化、耐久性の向上等）することを目指した。また、CO₂ 還元と水の酸化を同時に、比較的エネルギー

の低い可視光を用いて達成するために必要な、光合成のように2光子を順次的に吸収し1電子を移動させるシステム(Zスキーム)の創成を目指した。そのために、複数の分子や材料、酵素を組み合わせさせた様々な複合系光触媒を合成し、その光触媒特性を検討した。また、元素戦略に基づいた光触媒材料・分子の開発を行った。

また、A04 班研究者間の共同研究を行い、本領域他班との連携を密に行うことで、CO₂ 資源化技術を実用化するために乗り越えるべき重要な課題（水を還元剤として用いることができる系の構築、光捕集系との連携等）の解決を試みた。Zスキーム型光触媒や強力な光捕集機能を有する光触媒を創成するために、異種光触媒の創発的融合を目指した。

4. 研究成果

配位子間に弱い相互作用を導入することでレドックス光増感剤としての性質を大幅に向上させたリング状 Re(I) 多核錯体の合成に成功した。この Re-リング光増感剤と、CO₂ 還元触媒として機能する Re(I), Ru(II) および Re(I) 錯体を組み合わせて用いることにより、これまで報告された中で最も高い量子収率で CO₂ を還元することに成功した (図1)。

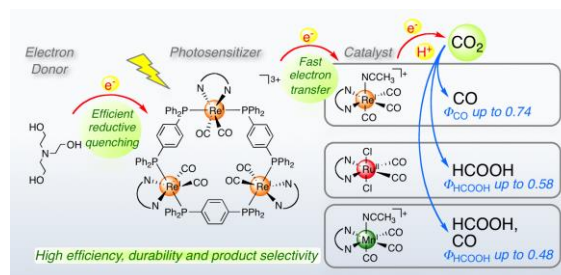


図1. リング状 Re(I) 多核錯体と種々の錯体触媒を用いた CO₂ 還元光触媒系

H₂O を電子源とする、CO₂ の CO への光還元が 50%を超える選択率で進行する光触媒系を、Ag を修飾した種々の金属酸化物を用いることで開発した。これらの系では①¹³CO₂ を用いた同位体実験による CO₂ 還元生成物の炭素源、②生成した電子が CO₂ の光還元に使われる比率、③量論に基づいた H₂O の酸化生成物である O₂ の生成の3つの条件を満たしていることを明らかにした。特に Ag/ZnGa₂O₄/Ga₂O₃ や Ag/ZnGa₂O₄ は非常に高い CO の生成速度を示した。濃度へと換算すると、2000ppm を超える CO が定常的に生成していることを意味して

おり、これまでの報告の中で、最も高い濃度のCOを生成することに成功した。

Ru(II)-Re(I)超分子錯体光触媒と、壁面に多量の光捕集部位を有するメソポーラス有機シリカ(PMO)を複合化することで、可視光捕集機能を有するCO₂還元光触媒系を構築することに成功した(図2)。PMOの光捕集効果により、Ru(II)-Re(I)超分子錯体の光触媒活性は約10倍増強された。

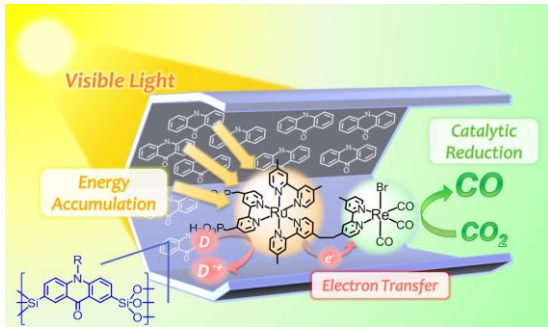


図2. Ru(II)-Re(I)超分子錯体光触媒とメソポーラス有機シリカ複合光触媒

p-型半導体電極であるNiO上に、Ru(II)-Re(I)超分子錯体光触媒を固定化した光カソードを新たに開発した。この光カソードと、水を酸化する光アノードを組み合わせることにより、水によるCO₂の還元成功した。

水溶液中においても選択的にCO₂分子を捕捉し還元反応を進行させる触媒表面を実現する設計指針を構築した。Agを導電性カーボン多孔体の表面にコートすることで電気化学的なCO₂⇒COの還元反応速度を向上させた。さらには、Agの表面を、末端にアミノ基を有するアミノアルキルシランで修飾することで、電気化学的なCO₂⇒COの還元反応速度が大きく向上することを明らかにした(図3)。またこのときのCO₂反応選択性と反応速度はアミノアルキルシランの種類に依存することも明らかにした。

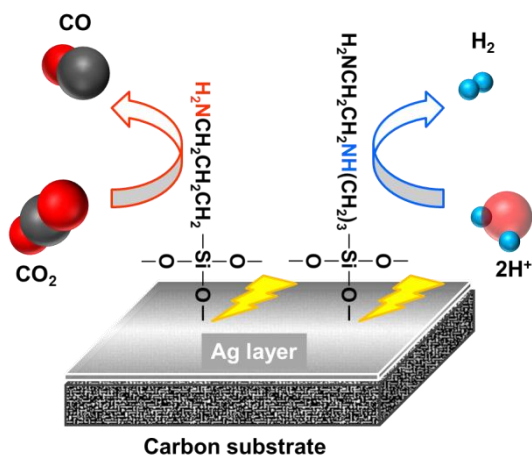


図3. アミノアルキルシランで修飾したAgコート導電性カーボン多孔体上での電気化学的CO₂還元

これまでジアルキルピリジニウム塩の一電子還元体が水素発生触媒であるヒドロゲナーゼや上述のFDHの補酵素的な働きをすることが知られていたが、酵素反応速度論的な解析等直接的な相互作用を調べた例はなかった。そこで化学的に一電子還元したジアルキルピリジニウム塩をFDHの人工補酵素として用いた二酸化炭素-ギ酸変換反応を酵素反応速度論的に解析した(図4)。得られた成果として、2,2'-ビピリジニウム塩の中でもジクワット(図中緑色の分子)のように分子全体のひずみが少ない分子はより有効な人工補酵素分子として作用することが明らかになった。また、メチルピオローゲンに代表される4,4'-ビピリジニウム塩分子はより有効な人工補酵素分子として作用した。加えてアミノ基のような陽イオン性の置換基がある(図中赤色の分子)とギ酸脱水素酵素の触媒活性は飛躍的に向上することを見出した。特に分子内に2つのアミノ基を持つ4,4'-ビピリジニウム塩分子を用いることで、天然の補酵素NADHを用いた場合と比較して560倍ものFDHの酵素活性を向上させることができた。

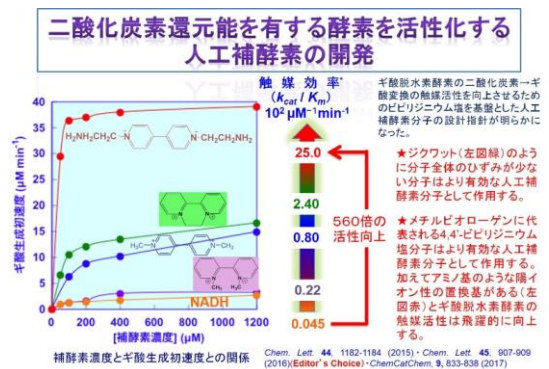


図4. 化学的に一電子還元したジアルキルピリジニウム塩をFDHの人工補酵素として用いた二酸化炭素-ギ酸変換反応の酵素反応速度論的解析

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

- [雑誌論文] (計 95 件)
1) Jana Rohacova and Osamu Ishitani, Photofunctional Multinuclear Rhenium(I) Diimine Carbonyl

- Complexes, Dalton Trans. in press (DOI: 10.1039/C7DT00577F) 査読有
- 2) Yutaka Amao, Shusaku Ikeyama, Takayuki Katagiri, Kohei Fujita, Development of Dye Molecule-biocatalyst Hybrid System with Visible-light Induced Carbon-carbon Bond formation from CO₂ as a Feedstock, Faraday Discuss., 2017, 198, 73-81, (DOI: 10.1039/C6FD00212A) 査読有
 - 3) Shusaku Ikeyama, Yutaka Amao, Novel artificial co-enzyme based on viologen skeleton for highly efficient CO₂ reduction to formic acid with formate dehydrogenase, ChemCat Chem, 2017, 9, 833-838. (DOI: 10.1002/cctc.201601188) 査読有
 - 4) 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 CoOx/TaON Photoanode, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 14152-14158 (DOI: 10.1021/jacs.6b09212) 査読有
 - 5) Yasuomi Yamazaki, Akinari Umemoto and Osamu Ishitani, Photochemical Hydrogenation of π -Conjugated Bridging Ligands in Photofunctional Multi-nuclear Complexes, Inorg. Chem. 2016, 55, 11110-11124 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01736) 査読有
 - 6) Shoji Iguchi, Soichi Kikkawa, Kentaro Teramura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka, Applied Catalysis, A: General, 2016, 521, 160-167. (DOI: 10.1016/j.apcata.2015.11.023) 査読有
 - 7) Shoji Iguchi, Kentaro Teramura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka, Effect of chloride ion as a hole scavenger on the photocatalytic conversion of CO₂ in an aqueous solution over Ni-Al layered double hydroxides, Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 27, 17995-18003. (DOI: 10.1039/c5cp02724a) 査読有
 - 8) Jana Rohacova and Osamu Ishitani, Rhenium(I) Trinuclear Rings as Highly Efficient Redox Photosensitizers for Photocatalytic CO₂ Reduction, Chem. Sci., 2016, 7, 6728-6739 (DOI: 10.1039/C6SC01913G) 査読有
 - 9) Y. Ueda, H. Takeda, T. Yui, K. Koike, Y. Goto, S. Inagaki, O. Ishitani, A Visible-Light Harvesting System for Efficient CO₂ Reduction Using a Supramolecular Ru(II)-Re(I) Photocatalyst Adsorbed in Periodic Mesoporous Organosilica, ChemSusChem, 2015, 8, 439-442 (DOI: 10.1002/cssc.201403194) 査読有
 - 10) Shunsuke Sato, Takeo Arai, Takeshi Morikawa, Toward solar-driven photocatalytic CO₂ reduction utilizing water as an electron donor, Inorg. Chem., 2015, 54, 5105-5113 (DOI: 10.1021/ic502766g) 査読有
 - 11) Jana Rohacova, Akiko Sekine, Tsubasa Kawano, Sho Tamari, and Osamu Ishitani, Trinuclear and Tetranuclear Re(I) Rings Connected with Phenylene, Vinylene, and Ethynylene Chains: Synthesis, Photophysics, and Redox Properties, Inorg. Chem., 2015, 54, 8769-8777 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01397) 査読有
 - 12) T. Asatani, Y. Nakagawa, Y. Funada, S. Sawa, H. Takeda, T. Morimoto, K. Koike, O. Ishitani, Ring-shaped Rhenium(I) Multinuclear Complexes: Improved Synthesis and Photoinduced Multi-electron Accumulation, Inorg. Chem., 2014, 53, 7170-7180 (DOI: 10.1021/ic501196q) 査読有
 - 13) T. Morimoto, C. Nishiura, M. Tanaka, J. Rohacova, Y. Nakagawa, Y. Funada, K. Koike, Y. Yamamoto, S. Shishido, T. Kojima, T. Saeki, T. Ozeki, O. Ishitani, Ring-Shaped Re(I) Multi-nuclear Complexes with Unique Photofunctional Properties, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 13266-13269. (DOI: 10.1021/ja406144h) 査読有
 - 14) T. Morimoto, T. Nakajima, S. Sawa, R. Nakanishi, D. Imori, O. Ishitani, CO₂ Capture by a Rhenium(I) Complex with the Aid of Triethanolamine, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 16825-16828. (DOI: 10.1021/ja409271s) 査読有
 - 15) K. Sekizawa, K. Maeda, K. Domen, K. Koike, O. Ishitani, Artificial Z-scheme Constructed with a Supramolecular Metal Complex and Semiconductor for the Photocatalytic Reduction of CO₂, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 4596-4599. (DOI: 10.1021/ja311541a) 査読有
- [学会発表] (計 388 件)
- 1) Yusuke Tamaki and Osamu Ishitani, "Supramolecular photocatalysts constructed with a Ru(II) photosensitizer unit having two tridentate ligands for CO₂ reduction", Artificial Photosynthesis: Faraday

- Discussion, Ritsumeikan University, Kyoto(Japan), 2 March 2017, Invited Lecture
- 2) Yutaka Amao, Visible Light Induced Methanol Production from CO₂ with the Hybrid System of Biocatalyst and Photocatalyst, International Conference on Catalysis and Chemical Engineering, Baltimore (USA), 22-24th February 2017, Invited Lecture
 - 3) S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, A Monolithic Device for Solar CO₂ Reduction using H₂O by Semiconductor/Metal-complex Hybrid Photocatalyst., 2nd UK-Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop, British Embassy in Tokyo (Japan), 23th June 2016, Invited Lecture
 - 4) Osamu Ishitani, "Session: Energy Conversion Materials II : Photocatalyst II", IUPAC2015 45th World Chemistry Congress, Busan Exhibition & Convention Center(BEXCO), Busan (Korea), 11th August 2015, Invited Lecture
 - 5) Tsunehiro Tanaka, Zheng Wang, Saburo Hosokawa, Kentaro Teramura, Photocatalytic Split of CO₂ into CO and O₂, ICCDU 2015, National University of Singapore, Singapore, 5th July 2015, Invited Lecture
 - 6) Osamu Ishitani, "Hybrid Systems for CO₂ Reduction Consisting of Metal-Complex and Semiconductor Photocatalysts", the 27th International Conference on Photochemistry (ICP-2015), Jeju Island (Korea), 29th June 2015, Invited Lecture
 - 7) Osamu Ishitani, Development of Visible-Light Driven Photocatalysts for CO₂ Reduction, the 20th International Conference on Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-20), Germany, Berlin, MARITIM Hotel Berlin, 1st August, 2014, Plenary lecture
 - 8) Osamu Ishitani, Re(I) Complexes with Both Functions as Photon Condenser and Reduction Catalyst of CO₂, the 97th Canadian Chemistry Conference and Exhibition(CSC2014), the new Vancouver Convention Centre, Vancouver (Canada), 6th June, 2014, Invited Lecture
 - 9) Osamu Ishitani, Supramolecular Photocatalysts and Z-Scheme Photocatalytic Systems for CO₂ Reduction, the 4th International Symposium on Solar Fuels and Solar Cells(4thSFSC), Dalian Institute of Chemical Physics, Dalian(China), 22th

October 2014, Keynote lecture

[図書] (計 9 件)

- 1) 石谷治, 野崎浩一、石田斉編著, 森川健志他著, 人工光合成、複合系の光機能研究会選書 2, 三共出版, 2015 年 341 頁
- 2) 天尾豊 “6.6.6 バイオ触媒”化学便覧 日本化学会編 『化学便覧 応用化学編 第 7 版』(2014) 99-100, 2014 年

[産業財産権]

- 出願状況 (計 1 件)
 名称: ナノ構造を有する B 型オキシ水酸化鉄およびその合成法
 発明者: 鈴木登美子、須田明彦、森川健志
 権利者: (株)豊田中央研究所
 種類: 特許
 番号: 特願 2016-176555
 出願年月日: 2016-09-09
 国内外の別: 国内
 ○取得状況 (計 0 件)

[その他]

- ホームページ等
 東京工業大学 石谷・前田研究室
<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~ishitani/index.html>
 (株)豊田中央研究所 森川特別研究室
<http://211.13.218.180/sflabmorikawa/index.html>
 大阪市立大学 天尾研究室
<http://www.ocarina.osaka-cu.ac.jp/site/amao/>
 京都大学 田中研究室
http://www.moleng.kyoto-u.ac.jp/~moleng_04/

6. 研究組織

(1)研究代表者

石谷 治 (ISHITANI, Osamu)
 東京工業大学・理学院・教授
 研究者番号: 50272282

(2)研究分担者

田中 庸裕 (TANAKA, Tsunehiro)
 京都大学・工学研究科・教授
 研究者番号: 70201621

森川 健志 (MORIKAWA, Takeshi)
 株式会社豊田中央研究所・環境・エネルギー一部・室長
 研究者番頭: 70394666

天尾 豊 (AMAO, Yutaka)
 大阪市立大学・複合先端研究機構・教授
 研究者番号: 80300961