

研究報告書

「高効率な二酸化炭素還元を目指した新規光触媒の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 森本 樹

1. 研究のねらい

人類が化石資源を主要なエネルギー源として利用しはじめてから、地球温暖化と海洋の酸性化の原因物質の一つとされている二酸化炭素(CO₂)の大気中濃度は増加しつづけている。同時に、石油・石炭といった資源の枯渇問題も懸念されている。このような諸問題の解決を目指し、様々な再生可能エネルギー技術の開発が注目を集めている。なかでも、これらの深刻な問題を一挙に解決する上で基軸となる解決手段として、植物が行っている光合成のように、太陽光をエネルギー源として CO₂ を有用な C1 化合物に変換する反応系が期待されている。

この人工光合成の一端を担う光触媒的 CO₂ 還元光触媒系には、その生成物選択性や物性変調の容易さ等の理由から、光機能性金属錯体が有望な光触媒として注目されてきた。しかしながら、種々の金属錯体や半導体を用いて、高効率に水素や酸素を生成する触媒系が現在精力的に開発されている一方で、炭素資源の再利用を見据えた CO₂ 還元光触媒の研究は発展途上の段階にある。特に、従来報告されている光触媒反応系には、触媒効率が必ずしも高くなく、また、水中で有効に働かないという決定的な欠点が存在し、その実用化に向けて克服しなければならない大きな障壁となっている。

そこで本研究課題では前者の問題を解決するために、複数の光触媒(触媒)部を有する新規多核錯体による光触媒系、および、エネルギー捕集機能を付与した金属錯体光触媒系の構築を目指した。また、後者の問題解決を目指して、炭酸イオンや炭酸水素イオンの捕捉能を有し、それを利用して水中で機能する光触媒錯体を創製することを目標とした。これらの触媒系の開発を通じて、CO₂ 還元光触媒系の高効率化と、分子捕捉と CO₂ 還元反応との複合化を実現し、これまでにない光触媒開発の方法論を打ち立てることに挑戦した。

2. 研究成果

(1) 概要

光触媒的 CO₂ 還元反応の高効率化を目指して、空間的に規制した位置に 2 個のルテニウム錯体を配置したいくつかの二核錯体を新規に合成した(研究テーマ A)。これらの二核錯体の光物性・電気化学的特性は、対応する単核錯体のそれとほぼ同等であるにもかかわらず、二核錯体を触媒とする光触媒系は、CO の生成速度、CO 生成ターンオーバー数、触媒の耐久性のいずれの点でも単核錯体を上回った。この事実から、光触媒を空間的に規制した位置に固定化するという設計戦略が、光触媒的 CO₂ 還元反応の高効率化に寄与することを明確に示すことができた。

また、CO₂ 還元光触媒系の高効率化を実現する別の戦略として、光捕集機能を担う光増感剤を共存させる光触媒系を種々検討した(研究テーマ B)。上記の二核錯体と、可視光を吸収できるルテニウム錯体を溶液中で混合することで、既知の高効率なルテニウム-ルテニウム連

結晶性錯体光触媒系に匹敵する性能を実現することに成功した。さらに、光増感能が高いと期待される環状レニウム多核錯体を新たに開発し、これとレニウム単核錯体を混合した光触媒系も検討した。その結果、CO₂還元反応の量子収率 82%を達成し、現在最も高い CO₂還元量子収率を示す光触媒の開発に成功した。

これらの光触媒系を検討する中で、レニウム錯体が CO₂ の還元光触媒能のみならず、CO₂ 捕捉能を有することを明らかにした(研究テーマ C)。置換活性なレニウム錯体がトリエタノールアミン共存下で CO₂ 分子を効率良く取り込むことを見出した。また、従来から広く用いられてきたレニウム錯体を用いた複数の光触媒反応系においても、CO₂ を捕捉した錯体が生成することも解明した。さらに、この CO₂ 分子の捕捉に注目し、低濃度の CO₂ ガスを処理する流通型光触媒反応系を設計し、CO₂ 濃度 10%以下の条件においても、CO₂ を光触媒的に還元する反応システムの構築に成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A「剛直な架橋部を有するレニウム二核錯体を用いた二酸化炭素還元光触媒系」

従来の研究から光触媒反応中の鍵段階が複数のレニウム錯体に関わる多分子反応過程であることが指摘されていることをふまえて、光触媒を空間的に規制した位置に固定して多核化するという新しい触媒設計を検討した。2 個のレニウム(I)錯体を適切な位置に配置するために、剛直なジベンゾフランにアルキル鎖を介して 2 個のジイミン配位子を導入した多座配位子を合成し、さらに種々のレニウム錯体を配位させることで、レニウム(I)複核錯体を合成した(図 1a)。

これらのレニウム 2 核錯体の光物性を検討したところ、吸収スペクトル、発光スペクトル、発光量子収率、励起寿命や電気化学的性質のいずれも、参照化合物となる単核錯体とほぼ同等の挙動を示した(図 1b)。一方で、複核錯体と参照化合物である単核錯体をジメチルホルムアミド-トリエタノールアミン(DMF-TEOA, 5:1 v/v)溶液中に各レニウム錯体を溶解し、CO₂ 雰囲気下で主として 365 nm の光を用いて CO₂ 還元光触媒反応を行ったところ(図 1a)、反応初期における CO の生成速度、各反応時間における CO 生成ターンオーバー数(TON_{CO})、触媒の耐久性のいずれについても、複核錯体が単核錯体を上回った(図 1c)。

光物性・電気化学的特性がほぼ同等であるにもかかわらず、二核錯体の各種光触媒性能が向上し、光触媒効率が大きく異なったことは、複核錯体の構造特性がそれに影響していることを強く示唆している。すなわち、光触媒を空間的に規制した位置に固定化するという、本研究課題で提案した設計戦略が光触媒能の向上に有効であることを実証できた。

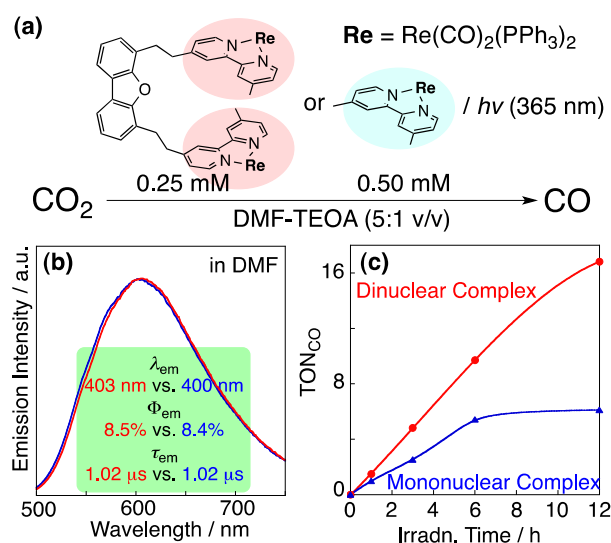


図 1. レニウム二核錯体および単核錯体の発光特性と光触媒能。(a)レニウム二核錯体および単核錯体による二酸化炭素還元光触媒反応、(b)両錯体の発光スペクトルと発光特性、(c)両錯体を光触媒として用いた時の CO 生成ターンオーバー数。

研究テーマ B「光増感剤の混合による二酸化炭素還元光触媒系の高効率化」

光増感機能と触媒機能をそれぞれ別の物質に担わせることで二酸化炭素光還元系の高効率化を目指した。まず、光増感剤としてルテニウム(II)トリスジイミン錯体、触媒として研究テーマ A で得た二核錯体または別の多座配位子を用いた二核錯体を用いる可視光駆動型光触媒系を検討した。その結果、いずれの二核錯体の場合でも触媒的な CO の生成が確認され、反応 18 時間後の CO 生成のターンオーバー数はいずれも 100 を大きく上回った。これらはこれまでに高効率な光触媒として報告されているルテニウム-レニウム超分子型光触媒のそれに匹敵する結果である。一方、対応する単核錯体と比較すると、ターンオーバー数、反応量子収率はそれぞれ 2 倍、1.5 倍に向上し、耐久性も増すことがわかった。この結果は、光増感剤が共存する条件下においても、近接したレニウム錯体部からなる二核錯体が単核錯体に比べて、優れた触媒能を示すことを明確に示している。

また、これまでに明らかにしてきたレニウム錯体に見られる配位子間相互作用による特異な物性変調に注目し(論文発表 1,2)、その配位子間相互作用を増強した、環状にレニウム錯体が連なったレニウム多核錯体を開発した(論文発表 3)。実際にこの環状多核錯体は単核錯体には見られない特異な光物性、例えば、非常に高い発光量子収率(41%、図2a)や長い励起寿命(5.4・s)を示した(対応する単核錯体の発光量子収率は 10%、励起寿命は 0.64・s)。これらの光物性は、可視光の有効利用や光増感反応の量子収率の観点からすると、いずれも光増感剤として好ましい性質であることから、この多核錯体を光増感剤、レニウム単核錯体を触媒とする新たな CO₂ 還元光触媒反応系を検討した。

このリング状多核錯体を光増感剤、レニウム単核錯体 $fac-[Re(bpy)(CO)_3(MeCN)]^+$ を触媒とし、さらに犠牲還元剤としてベンゾイミダゾール誘導体(BIH)を含む DMF-TEOA (5:1 v/v) 混合溶液に、CO₂ 雰囲気下 436 nm の単色光を照射したところ、CO がほぼ選択的に生成し(図 2

b)、CO生成のターンオーバー数は16時間で526と犠牲還元剤の約9割を消費した。またその反応量子収率は82%に達し、紫外光や可視光で駆動するCO₂還元光触媒の中で、現在のところ最も高いCO₂還元量子収率を示す光触媒の開発に成功した。

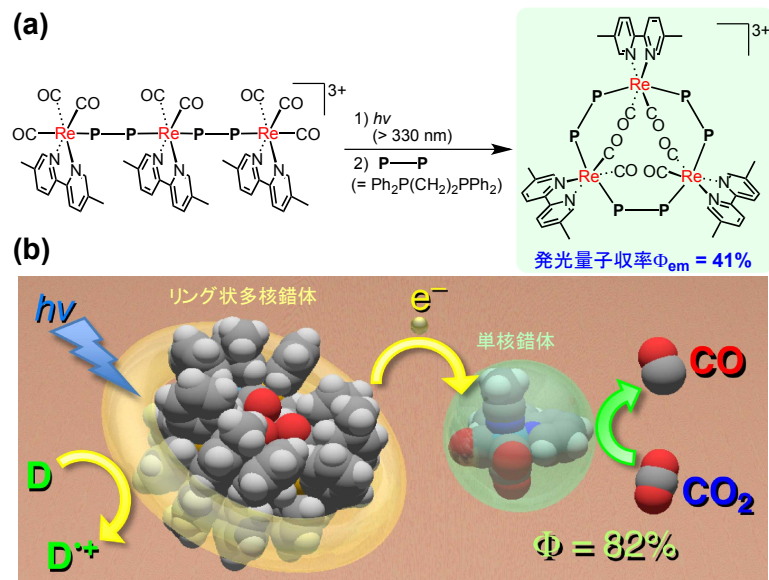


図2. 強発光性を示す環状レニウム多核錯体の合成例(a)とそれを光増感剤とする、最高の反応量子収率を示す CO₂ 還元光触媒反応系の模式図(b)。ここで D = BIH, $h\nu$: 436 nm。

研究テーマ C「二酸化炭素還元光触媒系におけるレニウム錯体の二酸化炭素分子捕捉」

従来 CO₂ 還元光触媒系でよく用いられてきた DMF-TEOA 混合溶媒系において、置換活性なトリカルボニルジイミンレニウム錯体が、CO₂ 分子を TEOA 分子とともに効率良く取り込むことを初めて見出した(図3、論文発表4)。またこの錯体が、TEOA のヒドロキシ基と CO₂ が結合を生成して炭酸エステル(R₂N-CH₂CH₂O-COO⁻)を形成し、レニウム中心に配位した構造を有していることを明らかにした。さらに、TEOA が配位した錯体と CO₂ から CO₂-TEOA 付加錯体が生成する平衡定数は $1.7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ と求められ、DMF-TEOA 混合溶液を用いる通常的光触媒反応において、ほぼ単一の化学種として溶液中に存在すること、また、空気中の CO₂ をも取り込むことを確認した。

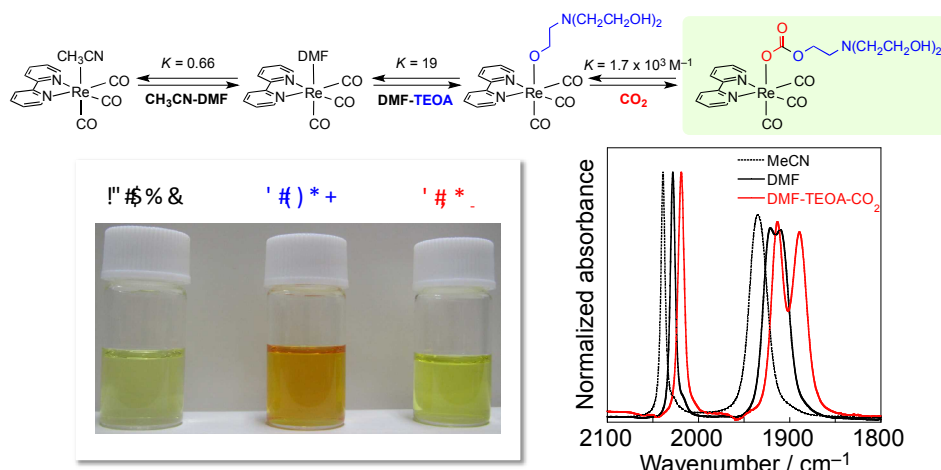


図3. 置換活性なレニウム単核錯体の配位子交換反応と CO₂ の捕捉、およびそれに伴う色調変化と赤外吸収スペクトルの変化。

従来から広く用いられてきたプロモトリカルボニルレニウム錯体等のレニウム単核錯体を用いた複数の光触媒反応系を詳細に検討したところ、その初期の段階でこの CO₂-TEOA 付加錯体が生成することも解明した。さらに、CO₂-TEOA 付加錯体の CO₂ 雰囲気下における電気化学的特性を評価し、CO₂ 捕捉が電気化学的 CO₂ 還元反応の進行を促進していることを示唆する結果を得た。

さらにレニウム錯体による CO₂ 分子の捕捉に注目し、低濃度の CO₂ ガスを処理する流通型光触媒反応系を設計した。例えば、溶媒が配位したトリカルボニルレニウム(I)錯体とルテニウムトリスビピリジン錯体を連結した複核錯体を光触媒として用いて、CO₂ 濃度 10% の条件で光触媒反応を行い、照射 26 時間後の TON_{CO} が 1000 を超える光触媒系の構築に成功した。また、様々な CO₂ 濃度に対する付加体の生成割合の傾向と、初期の CO 生成速度の傾向とを比較すると、CO₂ 還元光触媒の反応速度は CO₂ 付加錯体の濃度に依存していることも明らかにした。

ここに示したレニウム錯体の特性を利用した、電荷的中性の CO₂ 分子の捕捉と光触媒反応への応用は、本研究課題の計画当初予定していた、レニウム錯体による負電荷を持つ炭酸イオンや炭酸水素イオンの捕捉とそれを前駆体とする CO₂ 還元反応と概念を同じくする系である。現在、この手法を水溶液中での反応に適用することで、当初の目標を完結させることができる段階にある。

3. 今後の展開

本研究では、(光)触媒の相対位置を規制した複核錯体の利用と、適切な光増感剤の併用という手法が、二酸化炭素還元光触媒反応の効率を向上させることを実証した。この制御法は、レニウム錯体を二酸化炭素還元系に用い、その他端である水の酸化系と連結して、人工光合成を達成する上で必要不可欠な知見になると考えている。

また、レニウム錯体による CO₂ 捕捉とその光触媒反応への適用の考え方は、これまでの二酸化炭素の回収・濃縮技術とは異なる、CO₂ の捕捉・回収と資源としての CO₂ 利用の新技术法を与える可能性がある。すなわち、CO₂ の回収と CO₂ の変換反応は別という従来の考え方から

脱却し、回収槽と反応槽を別々ではなく、同じ槽で行うという新しい反応系を創出できる可能性がある。この新しい反応系と化学工学の知見とを組み合わせることで、火力発電所や製鉄所から排出される低濃度 CO₂ ガスを高効率に処理できる流通型反応系が実現できると考えている。

さらに、金属錯体によるCO₂捕捉とCO₂還元という戦略は、レニウム錯体に限らず、他の金属錯体にも適用可能であると考えられる。現在、二酸化炭素還元光触媒系で一般に用いられてきた貴金属を使用せず、生産量、クラーク数ともに大きく、安価な金属を用いて新しい光触媒系を設計・開発することを目指している。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本さがけ研究の計画・申請段階において、金属錯体を用いた光触媒的二酸化炭素還元反応を実用化する際に問題点になると想定された、触媒効率の低さおよび水中での反応性に注目して、上述の研究課題を提案した。前者については、錯体の多核化や光増感剤の併用が光触媒反応の効率化に寄与するという作業仮説を設定し、いくつかのレニウム多核錯体を用いた光触媒系を検証することで、その仮説が正しいことを実証できたと考えている。実際に、新たに開発した環状多核錯体を光増感剤とする光触媒系によって、最高の反応量子収率を示す光触媒系を達成できた。

一方後者については、反応基質である CO₂ の前駆体として炭酸水素イオン等のイオン種を標的に設定し、それを水中で捕捉し続いて還元する金属錯体の構築を当初目指していた。しかしレニウム二核錯体・単核錯体を用いた光触媒系の検討段階で、30 年以上前から多くの研究者に用いられてきたにもかかわらずこれまで見逃されていた、レニウム錯体に生来的に備わっている CO₂ 捕捉能を見出し、反応基質である CO₂ を直接的に錯体中に取り込む反応を見出した。現在までに、この性質を水中反応に適用できるまでには至っていないが、この発見が低濃度 CO₂ の還元という、従来検討されてこなかった新しい二酸化炭素還元系の開発につながった。この金属錯体による CO₂ の捕捉と還元の機能を組み合わせるといった概念・方法によって、金属錯体光触媒に CO₂ 捕捉能を付与するという新たな設計指針で、二酸化炭素還元光触媒系が開発されていくことが今後期待される。さらに、CO₂ の濃縮と流通型光反応系を組み合わせる反応系は、発電所等から排出される低濃度の CO₂ を光エネルギーでリサイクルする反応系の有望な一形態となることが期待される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

水を電子源とするCO₂の還元固定を実現する人工光合成系の構築への挑戦の中で分子触媒からのアプローチは最も有望な候補の一つである。なかでも還元末端での光化学的CO₂固定化反応については、近年我が国の研究グループが研究潮流の最先端にあり、森本博士はその研究グループの中核メンバーの一人として実績のある研究者である。現状では犠牲試薬を電子供与体とするCO₂光還元の半反応の高効率化、分子機構の解

明、水溶液中での反応系展開、汎用金属錯体系への展開などが最も注力すべき研究課題となっている。森本博士は、これらの課題に挑戦する意欲的な研究提案を行い採択された。研究開始当初は若干の誘導期間があったが、光化学的CO₂還元反応の高効率化を目指して、空間的に規制した位置に2個のレニウム錯体を配置したいくつかの二核錯体を新規に合成し単核錯体を上回る触媒性能を有することを見出した。光触媒を空間的に規制した位置に固定化するという設計戦略が、光触媒的CO₂還元反応の高効率化に寄与することを明確に示したと言える。また、CO₂還元光触媒系の高効率化を実現する別の戦略として、光捕集機能を担う光増感剤を共存させる光触媒系環状レニウム多核錯体を新たに開発し、これとレニウム単核錯体の混合光触媒系においてCO₂還元反応の量子収率82%を達成した。これは現在の世界記録である。さらに進んで、レニウム錯体がCO₂の還元光触媒能のみならず、CO₂捕捉能を有することを見出した。このCO₂分子の捕捉に注目し、低濃度CO₂ガス进行处理する流通型光触媒反応系を設計し、CO₂濃度10%以下の条件においても、CO₂を光触媒的に還元する反応システムの構築に成功した。これらの研究成果は分子触媒によるCO₂光還元の研究潮流を主導するものとして高く評価される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Tatsuki Morimoto, Megumi Ito, Kazuhide Koike, Tatsuhiro Kojima, Tomoji Ozaki, Osamu Ishitani, Control of Photophysical and Photocatalytic Properties of Metal Complexes by Aromatic Interaction, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3292–3304.
2. Tatsuki Morimoto, Junji Tanabe, Kazuhiko Sakamoto, Kazuhide Koike, Osamu Ishitani, Selective H₂ and CO Production with Rhenium(I) Biscarbonyl Complexes as Photocatalyst, *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 437–444.
3. Tatsuki Morimoto, Chiaki Nishiura, Marina Tanaka, Jana Rohacova, Yuki Nakagawa, Yusuke Funada, Kazuhide Koike, Youhei Yamamoto, Sayaka Shishido, Tatsuhiro Kojima, Takuro Saeki, Tomoji Ozeki, Osamu Ishitani, Ring-Shaped Re(I) Multinuclear Complexes with Unique Photofunctional Properties, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13266–13269.
4. Tatsuki Morimoto, Takuya Nakajima, Shuhei Sawa, Ryoichi Nakanishi, Daisuke Imori, Osamu Ishitani. CO₂ Capture by a Rhenium(I) Complex with the Aid of Triethanolamine. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16825–16828.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. 高効率な二酸化炭素還元光触媒系を目指したレニウム錯体の光化学、森本樹、第11回神奈川R&D推進協議会 光エネルギー応用研究部会 技術討論会(2012年10月、招待講演).
2. Dinuclear Rhenium(I) Complexes for Efficient Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide,

<p><u>Morimoto, T., O. Ishitani, 7th Asian Photochemistry Conference 2012 (2012年11月).</u></p>
<p>3. Unique Photofunctional Properties of Ring-Shaped Re(I) Multinuclear Complexes、<u>T. Morimoto, C. Nishiura, Y. Nakagawa, M. Tanaka, J. Rohacova, Y. Funada, K. Koike, Y. Yamamoto, T. Ozeki, O. Ishitani, 5th Gratama Workshop (2013年5月).</u></p>
<p>4. CAPTURE AND PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF CARBON DIOXIDE、<u>Tatsuki Morimoto, UK-Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop: Materials, Understanding and Reactor Design (2014年9月、招待ポスター講演).</u></p>
<p>5. Capturing carbon dioxide for photocatalytic CO₂ reduction、<u>Tatsuki MORIMOTO, Takuya NAKAJIMA, Eishiro KATO, Osamu ISHITANI, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis (2014年11月).</u></p>
<p>著作物</p>
<p>1. <u>森本樹, 高効率な二酸化炭素還元を目指した新規光触媒の創製, 化学経済、2011, 12, 72 (2011年12月号).</u></p>
<p>2. <u>森本樹・石谷治, 二酸化炭素を還元できる光触媒, 光アライアンス、2013, 24, 31-35 (2013年5月号).</u></p>
<p>3. <u>森本樹・石谷治, 高効率な二酸化炭素還元を実現する光触媒系の開発, ファインケミカル、2014, 43, 53-58 (2014年9月号).</u></p>
<p>4. <u>森本樹・石谷治, 太陽の光を化学物質に蓄える -人工光合成をめざして-, 化学と工業、2014, 62, 454-455 (2014年9月号).</u></p>
<p>5. <u>森本樹、光エネルギーを用いて炭酸ガスを還元する光触媒系の開発. 光合成研究と産業応用最前線、2014, 253-261. (第2編第2章第2節、2014年12月発刊).</u></p>
<p>プレスリリース</p>
<p>1. 「CO₂、液体燃料の原料に」、日本経済新聞 (2014年1月21日).</p>