

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本－フランス共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「CO₂還元と水素発生のための分子フォトカソード」
2. 研究期間：2014年12月～2018年3月
3. 主な参加研究者名：

日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	石谷 治	教授	東京工業大学・理学院	日本側研究の統括、金属錯体の合成
主たる共同研究者	阿部 竜	教授	京都大学・大学院工学研究科	半導体電極の作成
研究参加者	熊谷 啓	特任助教	東京工業大学・理学院	分子フォトカソードの評価
研究参加者	山崎 康臣	博士研究員	東京工業大学・理学院	金属錯体の合成、性能評価
研究期間中の全参加研究者数			4名	

相手側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Vincent Artero	Senior Scientist	CEA/Life science Division	フランス側研究の統括、金属錯体の合成
研究参加者	Murielle Chavarot-Kerlidou	Senior Scientist	CNRS/ Institut de Chimie	分子フォトアノードの評価
研究参加者	Christopher D. Windle	PD	CEA/Life science Division	分子フォトカソードの合成、評価
研究期間中の全参加研究者数			3名	

4. 共同研究の概要

本研究 **PhotoCAT** では、太陽光を用いた水素製造及び二酸化炭素還元のための効率的かつ安定な光電気化学デバイスの開発の実現可能性の実証を目的とし、分子技術を用いた自然を模倣したデバイスの構築を目指した。豊富な資源である水、CO₂、太陽エネルギーをもちいた高エネルギー物質の合成は人工光合成と呼ばれ、将来にわたって持続可能な理想的な技術と言える。地球に到達する太陽光のエネルギー量は、人類の全エネルギー消費量の10000倍を占めることから、このようなエネルギーの変換技術の開発は非常に大きなインパクトとなりうる。本研究では、太陽光エネルギーを貯蔵可能なエネルギー資源へと変換する光電気化学的な手法に着目した。このような手法によりCO₂と水から作り出されたエネルギー資源は、既存の燃料供給インフラをそのまま利用しながら供給することが可能であり、カーボンニュートラルな社会の実現に大きく寄与すると期待される。しかし、大規模展開が可能な、コストに見合う技術はこれまでに実現できておらず、基礎科学的・技術的課題の双方が多く残されている。本研究では、分子技術を用いた、自然を模倣したアプローチによってこの課題に取り組んだ。

5. 共同研究の成果

5-1 共同研究の学術成果

Ru(II)ポリピリジル錯体あるいは Push-Pull 型有機色素と、Co 錯体触媒とをナノ構造を有する NiO 電極上に固定化した分子光カソードを開発した。これら光カソードについて、時間分解紫外可視吸収分光法を含む様々な評価手法で分析し、またその水素生成反応に対する活性について確認した。CO₂還元反応に向けては、吸着部位としてメチルホスホン酸基を有する Ru(II), Os(II), Ir(III)といった金属錯体光増感剤を開発した。また、新規の p 型半導体電極材料として、CuGaO₂を開発した。これら材料と Re(I)錯体触媒を組み合わせることで、触媒的に CO₂還元反応を駆動する光カソードを開発した。加えて、これらの分子光カソードと、CoOx を修飾した TaON 光アノードを用いることで、世界で初めて水を電子源とした CO₂還元用ハイブリッド DS-PEC セルを構築することに成功した。

5-2 国際連携による相乗効果

材料開発の協力だけでなく、研究者・学生の交流による技術とノウハウの交換によって、研究は着実に進捗し、上述したように世界で初めての水を電子源とした CO₂還元用ハイブリッド DS-PEC セルを構築することに成功した。それぞれのチームにおいて飛躍的に知見を蓄積できたことから、今後の人工光合成研究の一層の加速を確信している。

5-3 共同研究成果から期待される波及効果

本研究で着目した人工光合成型の化学エネルギー資源の製造手法は、化石資源に基づいた現在のエネルギーシステムに対する持続可能な代替案として注目されている。本研究で得られた結果は、分子技術を用いたアプローチによって、太陽光エネルギーと水、CO₂ から有用な資源を生成するというコンセプトを明確に実証した。本研究が示した様々な知見を基とした今後の研究の推進によって、人工光合成系の飛躍的な活性向上が期待できる。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
Japan – France Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. Project Title : 「Molecular Photocathodes for CO₂ reduction and H₂ evolution」
2. Project Period : December, 2014 ~ March, 2018
3. Main Participants :

Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role
PI	Osamu Ishitani	Professor	Tokyo Institute of Technology	Supervision of Japan-side, synthesis of metal complex
Co-PI	Ryu Abe	Professor	Kyoto University	Preparation of semiconductor electrode
Collaborator	Hironu Kumagai	Specially Appointed Assistant Professor	Tokyo Institute of Technology	Evaluation of molecular photocathode
Collaborator	Yasuomi Yamazaki	PD	Tokyo Institute of Technology	Synthesis of metal complex
Total number of participating researchers in the project:				4

France-side

	Name	Title	Affiliation	Role
PI	Vincent Artero	Senior Scientist	CEA/Life science Division	Supervision of France-side, synthesis of metal complex
Collaborator	Murielle Chavarot-Kerlidou	Senior Scientist	CNRS/ Institut de Chimie	Evaluation of molecular photoanode
Collaborator	Christopher D. Windle	PD		Synthesis and evaluation of molecular photocathode
Total number of participating researchers in the project:				3

4. Summary of the joint project

Water, CO₂ and solar energy form an ideal trio for the production of fuels because they are all readily available. One may evaluate the impact of an efficient photoelectrochemical technology by simply considering that the amount of light energy that reaches the Earth every day accounts for ca. 10 000 times the total energy consumption. However, solar energy should not only be converted into electricity but also stored into fuels. The production of solar fuels from CO₂ and water will also result in a carbon-neutral economy and furthermore allow maintaining the current fuel distribution infrastructure. Yet, despite water and CO₂ are very cheap primary sources and sunlight is free, no cost-effective process exists for solar fuels production. Indeed, both scientific (fundamental) and technological challenges still exist for the design of photocatalytic materials exhibiting both high yields and sustainable activity. The project **PhotoCAT** specifically addresses this issue, using a biomimetic approach.

5. Outcomes of the joint project

5-1 Intellectual Merit

Molecular photocathodes for the reduction of water into hydrogen have been produced through the cografting of molecular dyes (based either on Ru(II) polypyridine complexes or push-pull organic dyes) and bioinspired cobalt catalysts onto nanostructured NiO electrodes. These photocathodes have been characterized by advanced physical techniques including time-resolved UV-visible absorption spectroscopy and their activity has been demonstrated. To produce photocathodes able to reduce CO₂ into a valuable fuel, the redox photosensitizer of Ru(II), Os(II) and Ir(III) complexes having methylphosphonic acid groups has been developed to be combined with semiconductor electrodes. We also developed a semiconductor photocathode with p-type semiconductor NiO or CuGaO₂ fixed on FTO glass. Their application to the molecular photocathode was demonstrated by hybridizing with the redox photosensitizer, and developed photocathodes with the Re(I)-based catalyst drive CO₂ reduction. Using these molecular photocathodes and CoO_x-modified TaON photoanode, we succeeded in constructing a hybrid DS-PEC cell for CO₂ reduction using the water as an electron source for the first time.

5-2 Synergy through the Collaboration

Thanks to materials, know-how and student exchanges, teams involved in Photocat have been able to assemble the first hybrid DS-PEC cell for CO₂ reduction using the water as an electron source for the first time. All three partners now have extended their portfolio of materials and methodologies, which will allow them to progress towards the establishment of artificial photosynthesis as a disruptive carbon neutral technology for the XXI century.

5-3 Potential Impacts on Society

The ambitious goal of artificial photosynthesis is to provide a sustainable alternative to the fossil-based, energy-intensive production of chemicals, including energy carriers. Photosynthesis, where solar energy, water and carbon dioxide are transformed into chemical energy in the form of hydrocarbons, serves as a role model. The utilization of 'waste' CO₂ replaces crude oil as raw material and represents a promising way towards a circular production of chemicals and fuels.

共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文（相手側研究チームとの共著論文）

1. 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.

*原著論文（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文）

1. Hiromu Kumagai, Go Sahara, Kazuhiko Maeda, Masanobu Higashi, Ryu Abe and Osamu Ishitani, Hybrid Photocathode Consisting of CuGaO₂ p-Type Semiconductor and a Ru(II)-Re(I) Supramolecular Photocatalyst: Non-Biased Visible-Light-Driven CO₂ Reduction with Water Oxidation, *Chem. Sci.* 2017, 8, 4242-4249.
2. Yusuke Tamaki and Osamu Ishitani, Supramolecular Photocatalysts for Reduction of CO₂, *ACS Catalysis*, 2017, 7, 3394-3409.
3. Yasuomi Yamazaki and Osamu Ishitani, Selectivity Control between Mizoroki-Heck and Homo-Coupling Reactions for Synthesising Multinuclear Metal Complexes: Unique Addition Effects of Tertiary Phosphines and O₂, *Dalton Trans.* 2017, 46, 4816-4823.
4. Yasuomi Yamazaki and Osamu Ishitani, Synthesis of Os(II)-Re(I)-Ru(II) hetero-trinuclear complexes and their photophysical properties and photocatalytic abilities, *Chem. Sci.* 2018, 9, 1031-1041.
5. Hiroya Homura, Osamu Tomita, Masanobu Higashi and Ryu Abe, Fabrication of CuInS₂ Photocathodes on Carbon Microfiber Felt by Arc Plasma Deposition for Efficient Water Splitting Under Visible Light, *Sustainable Energy & Fuels*, 2017, 1, 699-709.
6. Yusuke Kuramochi and Osamu Ishitani, Iridium(III) 1-Phenylisoquinoline Complexes as a Photosensitizer for Photocatalytic CO₂ Reduction: A Mixed System with a Re(I) Catalyst and a Supramolecular Photocatalyst, *Inorg. Chem.* 2016, 55, 5702-5709.
7. Go Sahara, Ryu Abe, Masanobu Higashi, Takeshi Morikawa, Kazuhiko Maeda, Yutaro Ueda and Osamu Ishitani, Photoelectrochemical CO₂ reduction using a Ru(II)-Re(I) multinuclear metal complex on a p-type semiconducting NiO electrode, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 10722-10725.

*その他の著作物（相手側研究チームとの共著のみ）（総説、書籍など）

1. Christopher D. Windle, Soundarrajan Chandrasekaran, Hiromu Kumagai, Go Sahara, Keiji Nagai, Toshiyuki Abe, Murielle Chavarot-Kerlidou, Osamu Ishitani and Vincent Artero; *Molecular Design of Photocathode Materials for Hydrogen Evolution and Carbon Dioxide Reduction in Molecular Technology: Energy Innovation*; Wiley ISBN: 9783527341634

2. 学会発表

*口頭発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 1 件（うち招待講演：計 0 件）

*口頭発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 53 件（うち招待講演：計 45 件）

*ポスター発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 0 件

*ポスター発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 3 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

- ・Japan-France Artificial Photosynthesis Symposium、主催：阿部竜、おごと温泉 木もれび、大津、日本、2016 年 10 月 18 日、参加人数 30 名程度
- ・講演会 “Hydrogen evolution: from bioinspired catalysts to molecular photocathodes”、主催：石谷治、東京工業大学、東京、日本、2017 年 3 月 6 日、参加人数 40 名程

4. 研究交流の実績

【相手側チームの日本での打合せ、共同実験】

- ・2016 年 10 月、相手国から研究員 1 名が大津の学会に参加した際に、本国のメンバーと 2 日間、共同研究に関する打合せを行った。
- ・2017 年 3 月、相手国から研究員 2 名が立命館大学（京都）の学会に参加した際に、本国のメンバーと 3 日間、共同研究に関する打合せを行った。
- ・2017 年 3 月、相手国から研究員 1 名が東京工業大学（東京）の学会に参加した際に、本国のメンバーと 2 日間、共同研究に関する打合せを行った。
- ・2017 年 3～5 月、相手国から研究員 1 名が東京工業大学（東京）に 2 か月間滞在し、共同研究実験、及び本国のメンバーと共同研究に関する打合せを行った。

【日本側チームの学生・研究者の派遣】

- ・2015 年 3 月 6 日、日本から研究者 1 名が相手研究機関にて共同研究に関する打合せを行った。
- ・2015 年 4 月 27 日、日本から研究者 3 名が Uppsala Concert Hall（ウプサラ、スウェーデン）の学会に参加した際、相手国のメンバーと共同研究に関する打合せを行った。
- ・2015 年 5 月、日本から学生 1 名が相手研究機関に 1 か月間滞在し、共同研究に関する測定及び相手国のメンバーと打合せを行った。
- ・2015 年 12 月 15 日、日本から研究者 2 名が Hawaii Convention Center(USA、ホノルル) の学会に参加した際、相手国のメンバーと共同研究に関する打合せを行った。
- ・2017 年 6 月、研究者 1 名が相手研究機関に 1 か月間滞在し、共同研究に関する測定及び相手国のメンバーと共同研究に関する打合せを行った。
- ・2017 年 6 月、研究者 1 名がストラスブール（フランス）の学会に参加した際、相手国のメンバーと 4 日間共同研究に関する打合せを行った。
- ・2017 年 7 月、研究者 1 名がストラスブール（フランス）の学会に参加した際、相手国のメンバーと 5 日間共同研究に関する打合せを行った。

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：0 件

6. 受賞・新聞報道等

特になし

7. その他

特になし