

金属錯体を中核とした水による CO₂ 還元

光触媒システムの創成

(東京工業大学 理学院・広島大学大学院 先進理工系科学研究科) 石谷 治

【人工光合成研究の意義】

人類により消費されるエネルギーは莫大であり、その使用量は、これまで一貫して増加し続けている（図 1）。その中でも主体を占める化石資源（石油、石炭、天然ガス）の使用量は現在でも増え続けている。これが、CO₂の大気中濃度の上昇を主因とする地球温暖化を引き起こしている主因である。近年は AI の進歩と急激な普及により、新たに莫大なエネルギーの使用が始まり、この状況を変革することは容易ではないであろう。化石資源の使用量の増加は、化学産業の最も重要な原料でもある化石資源の枯渇を早めることにも繋がる。現在でも、石油消費量の 25%以上は化学原料として用いられている事実を見逃すことはできない(図 2)。すなわち、化石資源の枯渇は炭素資源の不足にも直結する。

人類の未来に暗い影を落としているこれら 3つの問題、すなわちエネルギー資源の不足、炭素化合物の原料不足、そして地球温暖化の問題は同じ原因、すなわち化石資源に全面的に依存したエネルギー・化学産業の構造によって必然的に引き起こされているのは明らかである。従って、CO₂の排出抑制、新エネルギーシステムと新たな炭素原料の開発は、相補的に立案されなくてはならない。図 3に示すように、植物の光合成は炭素循環を構築することで、長期にわたって地球大気成分の安定化に寄与してきた。ところが人類は、有機物が地底に蓄積されることにより形成された化石資源を、化学原料や燃料として多量に使用し、最終的にはそのほとんどを燃焼することにより CO₂を大気中の濃度が劇的に変化するほどの速度で放出

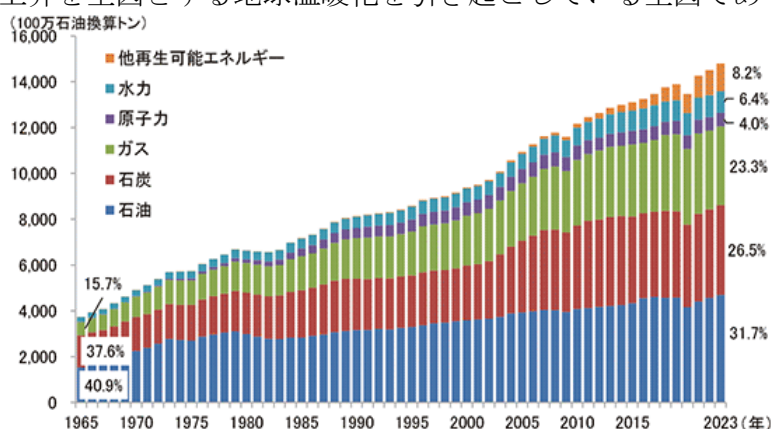


図 1. 世界におけるエネルギー消費量とその内訳：エネルギー白書 2025 より

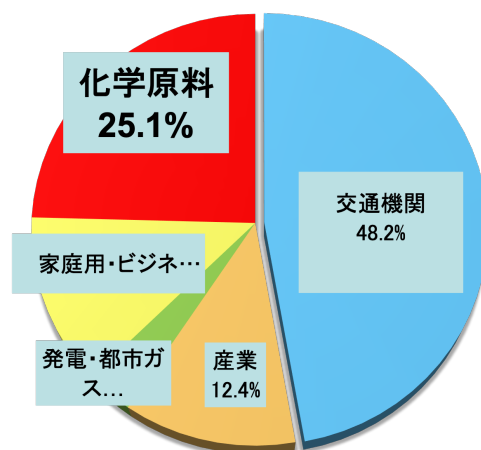


図 2. 石油製品の用途別国内需要 (2018 年度)：「今日の石油産業データ集 2020」石油連盟より

している。しかし、CO₂を固定化し、再度資源として活用する手法を全く持っていない。もしCO₂を、太陽光エネルギーのリザーバーとして用い、炭素資源となる生成物を効率よく与えるシステムを構築できるならば、これら3つの深刻な問題を一挙に解決できる可能性がある。これは、まさに緑色植物の光合成が行っていることであり、その本質である「光エネルギーを化学エネルギーに変換する」機能を有する人工的なシステムを構築することが望まれている。植物の生育に適さない環境において、太陽光を

エネルギー源として用いCO₂を資源として固定化する技術、すなわち人工光合成システムを開発することが、化石資源の枯渇と地球温暖化にたいする理想的な解決法である。

【人工光合成が必要とする機能】

植物の光合成は複雑な器官を融合化したシステムで、それをそのまま人工的に再構築することは難しい。そこで、機能を抜き出し、それらを可能とするシステムの開発を行う手法がとられている。人工光合成を構築する上で、まずCO₂の多電子還元を効率よく起こす触媒が必要である。廉価で無尽蔵な水を還元剤として使用できる光触媒系も必要である。火力発電所等の排出源から出るガスには比較的低濃度のCO₂しか含まれていない。これを濃縮するもしくは直接原料として使用できるシステムが必要である。また、廉価で無尽蔵な水を還元剤として使用できる光触媒系も必要である。

CO₂は、最も酸化された炭素化合物であるため、その活性化には還元が重要となる。人工光合成において重要な素過程である光電子移動反応は、原理的に1光子の吸収で1電子の移動だけを駆動できる。ところがCO₂の一電子還元には、-1.9 V vs. NHE という高い電位が必要で、しかも不安定なCO₂^{•-}が生成するため、これを行うことは有用ではない。そこで、光化学的な多電子還元システムの構築が試みられてきた。例えばCO₂の2電子還元により、工業的に有用なCOやギ酸を合成することが出来る。その反応の平衡電位は、一電子還元と比べ約1.3 Vも低下する。このように、CO₂光還元を実用的に達成するためには、多電子還元を起こすためのシステムが必要である。本講演では、我々がこれまで開発してきたCO₂還元光触媒系に関していくつかを紹介する。

1. 水を還元剤としたCO₂の光触媒還元反応

1-1. 固体上で機能する超分子光触媒の開発

金属錯体と固体である半導体のハイブリッド光触媒を開発するためには、光増感剤錯体と触媒錯体間の電子移動が固体上に固定化されていても効率よく起こらなければならない。それを実現するた

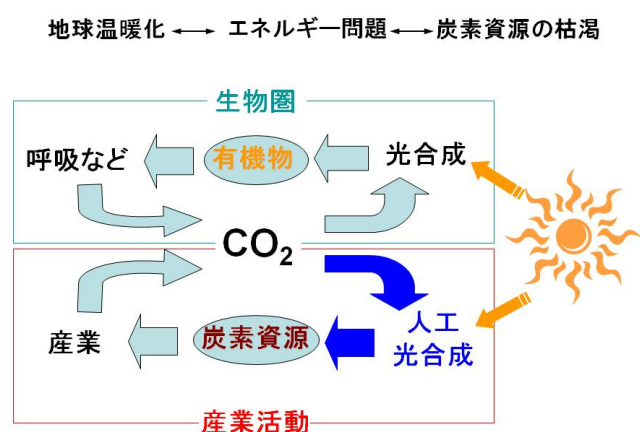
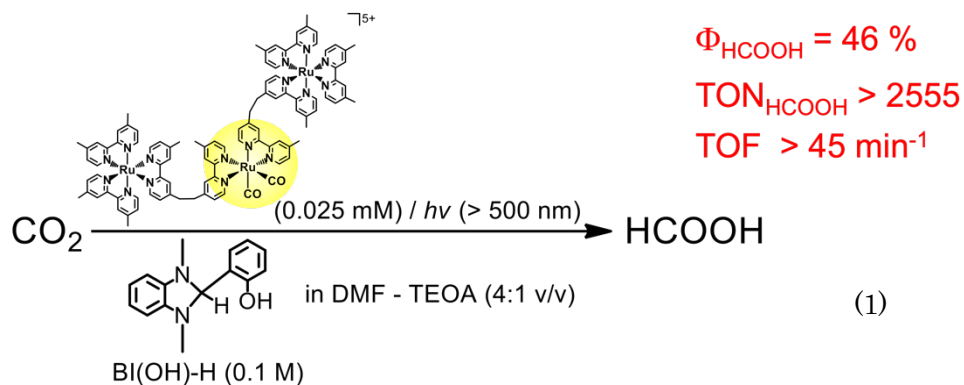


図3. 光合成と人工光合成

めに、その両機能を 1 分子内に合わせ持つ超分子光触媒を開発した¹⁾。式 1 に、Ru(II) 光増感剤と Ru(II) 触媒を連結した例を示すが、この超分子光触媒は均一



溶液中において非常に高い CO_2 還元光触媒機能 (生成物はギ酸) を示す ($F_{\text{HCOOH}} = 46\%$, $\text{TON}_{\text{HCOOH}} > 2500$)。このような超分子光触媒にアンカーとしてホスホン酸基を導入しアルミナ上に固定した不均一系光触媒も適切な還元剤共存下、 CO_2 をギ酸へと高効率、選択的かつ高耐久性で還元する²⁾。

1-2. 水を還元剤とした CO_2 光触媒還元：超分子光触媒と半導体光触媒の融合

CO_2 の還元と水の酸化という高エネルギーが要求される 2 つの反応を、可視光だけをエネルギー源として駆動するためには、比較的低エネルギーの 2 光子を順次的に利用することで、各反応を駆動する 2 種の触媒間に効率の良い電子移動を進行させるシステムが必要である。これに適合した光触媒システムの一つとして、光カソードと光アノードを組み合わせた Z スキーム型電気化学セルがある。我々は、 CO_2 の 2 電子還元に必要なレドックス光増感剤と触媒を化学結合により連結した超分子光触媒を用いた色素増感型分子光カソードを世界に先駆けて開発した³⁾。これと、水の酸化を光触媒的に駆動する n 型半導体光アノード (CoO_x 担持 TaON や BiVO_4) を組み合わせた光電気化学セルを開発し、可視光をエネルギー、水を還元剤とした CO_2 の光触媒還元成功した。図 4 にその一例を示す。色素増感型分子光カソードとして、p 型半導体である NiO 電極上面にポリピロール膜内を形成させ、その中に Ru(II) トリスジイミン型光増感剤を化学結合で組み込み、その先端に $\text{Ru}(\text{diimine})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 触媒を固定化したものを開発した。光アノードには、水の酸化触媒である CoO_x を担持した BiVO_4 電極

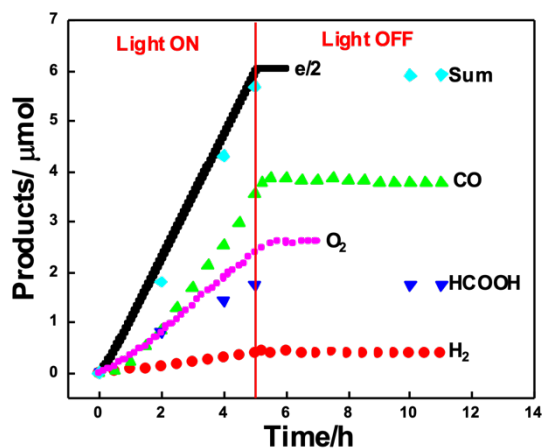
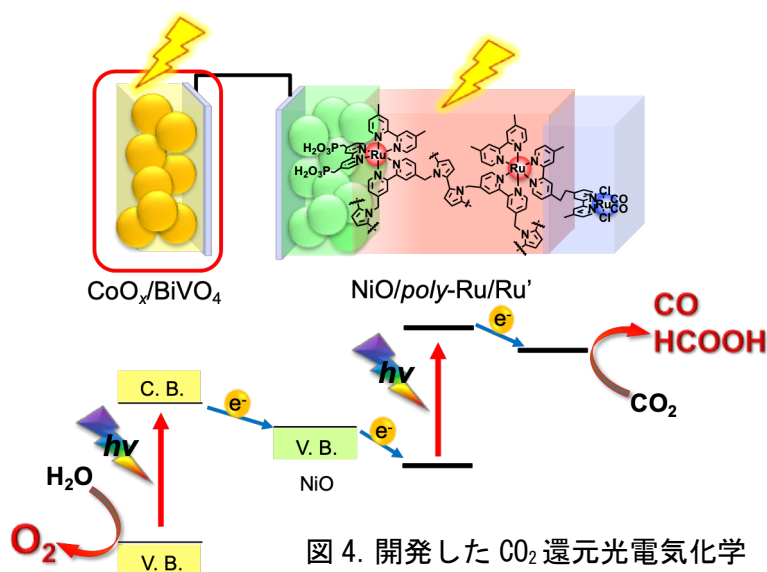


図 5. 光電気化学システムを用いた水による CO_2 も光触媒還元

を用いた。この2つの光電極により構成される光電気化学系は、両電極に可視光を照射するとCO₂がギ酸へと効率よく光触媒的に還元された (図5)⁴⁾。

2. 低濃度CO₂の直接還元

CO₂を多量に排出する産業活動からの排ガスには数%-20%程度のCO₂が含まれている。すでに、このような低濃度CO₂を濃縮する方法としてアミン吸収法や膜分離報が開発されているが、これらのプロセスは多量のエネルギーを消費する。もし低濃度CO₂を直接還元資源化する技術が開発できれば人工光合成研究に新たな局面を開くことができる。我々は、金属錯体のCO₂捕集機能を活用した低濃度CO₂の光化学および電気化学的還元成功した。*fac*-[Re^I(diimine)(CO)₃X]⁺は、CO₂還元を効率よく駆動する触媒としてよく知られている。我々は、脱プロトン化したトリエタノールアミンが配位したRe(I)錯体が効率よくCO₂を分子内に取り込む事を見出した。この反応では、Re-C結合にCO₂が挿入され炭酸エステル錯体が生成する。この反応は平衡反応だが、その平衡定数は $K = 1.7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ と非常に大きいため、低濃度のCO₂雰囲気下でも収率良く進行する。このCO₂挿入反応を活用することで、低濃度CO₂でも高効率かつ高選択的にCOへと直接還元する光触媒系および電気化学系の開発に成功した⁵⁾。さらに、同様の低濃度CO₂の直接還元を、稀少金属のレニウムの代わりに地球上に多量に存在し廉価なマンガンの錯体を用いても成功している⁶⁾。

文献

- 1) Y. Tamaki and O. Ishitani, *ACS Catal.*, **7**, 3394- (2017).
- 2) D. Saito, Y. Tamaki and O. Ishitani, *ACS Catal.*, **13**, 4376 (2023).
- 3) H. Kumagai, Y. Tamaki and O. Ishitani, *Acc. Chem. Res.*, **55**, 978 (2022).
- 4) F. Kuttassery, H. Kumagai, R. Kamata, Y. Ebato, M. Higashi, H. Suzuki, R. Abe and O. Ishitani, *Chem. Sci.*, **12**, 13216 (2021).
- 5) Y. Yamazaki, M. Miyaji and O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 6640–6660 (2022).
- 6) K. Kamogawa, H. Koizumi and O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **147**, 39284–39297 (2025).