

課題番号	GR041
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)  
実施状況報告書(平成 23 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	電荷分離状態の長寿命化と二酸化炭素の光資源化
研究機関・ 部局・職名	東京工業大学・大学院理工学研究科・特任准教授
氏名	由井 樹人

1. 当該年度の研究目的

当該年度の研究目的として、以下に記す3つの主テーマを設定した。

1. 申請者らが見いだした長寿命電化分離状態のメカニズム解明に着手し、様々な実験条件下での挙動を比較検討することで、メカニズム解明に迫る。
2. 高機能な二酸化炭素還元・資源化触媒となりうる触媒群を、網羅的に合成検討を行い、より高性能な二酸化炭素触媒を見いだす。
3. 可視光応答可能な無機ナノ構造体に関する知見を収集し、来年度以降実施予定である、長寿命電化分離系との複合・融合化の基礎的知見を得る。

2. 研究の実施状況

上記目的と対応して実施状況を記す

1. これまでの検討では、MTMPyP と MV と呼ばれる有機化合物の間で電化分離挙動と安定化が観測されていた。MTMPyP および MV は、共に陽イオン性の色素であり、両者が混合吸着してしまう可能性が指摘されていた。この点を克服するため、また更なる系の拡張のため、MTMPyP に代わり陰イオン性である TCPP と呼ばれる色素を用いた。また TCPP を系に導入するため、表面をアミンで修飾したシリカナノ細孔体を新たに用いた。新たな戦略で合成した複合体に光を照射すると、これまでと同様に電化分離挙動が確認され、更にこれまで直接観測が困難であった電化分離状態で生成する一電子酸化種を直接検出できた。これらの結果は、これまでの電化分離挙動を直接証明するだけでなく、系の一般性・汎用性が確認できた点で意義深い。
2. これまでの検討でルテニウムとレニウムを連結した Ru-Re 錯体が、良好な二酸化炭素還元能を有していることが明らかになった。これらの錯体を長寿命電化分離系に導入するため、Ru-Re 錯体がナノ細孔体に吸着可能な置換基を網羅的に探索し、リン酸基が目的に合致することを見いだした。
3. これまでに光捕集機能を有するナノ細孔体が見いだされていたが、可視光応答性は無いため、可視光を捕集して二酸化炭素を還元する光触媒は存在しなかった。この点を克服するため、ナノ細孔体の壁に可視光応答可能な色素を導入した細孔体を新たに合成した。さらに上記したリン酸基を有する Ru-Re 錯体を用いることで、二酸化炭素還元能を有する錯体と、可視光捕集型ナノ細孔体の複合化に成功した。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 2 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 2 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Yui, T.; Kan, A.; Saitoh, C.; Koike, K.; Ibusuki, T.; Ishitani, O., Photochemical Reduction of CO<sub>2</sub> Using TiO<sub>2</sub>: Effects of Organic Adsorbates on TiO<sub>2</sub> and Deposition of Pd onto TiO<sub>2</sub>. <i>ACS Applied Materials &amp; Interfaces</i> (ISSN: 1944-8244) <b>2011</b>, 3(7), 2594-2600. (<a href="http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am200425y">http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am200425y</a>)</li> <li>2. Yui, T.; Tamaki, Y.; Sekizawa, K.; Ishitani, O., Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>: From Molecules to Semiconductors. <i>Top. Curr. Chem.</i>, (ISSN: 0340-1022) 2011; Vol. 303, pp 151-184. (<a href="http://dx.doi.org/10.1007/128_2011_139">http://dx.doi.org/10.1007/128_2011_139</a>)</li> </ol> <p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件</p> <p>(未掲載) 計 0 件</p>
<p>会議発表 計 26 件</p>	<p>専門家向け 計 26 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 「無機-有機複合体の光化学」由井樹人、化学トピックス特別講義 化学科セミナー (東京工業大学理工学部、平成 23 年 12 月 22 日)</li> <li>2. 「無機ナノ空間を用いた人工光合成系の開発」由井樹人、島根大学グリーン・ライフナノ材料プロジェクト研究講演会; スマート光-エネルギー変換システム構築に向けた最新の取組 (島根大学総合理工学部、平成 23 年 12 月 17 日)</li> <li>3. 「無機ナノ空間における配位化合物の光化学特性」由井樹人、第 61 回 錯体化学討論会 特別シンポジウム(岡山理科大学、平成 23 年 9 月 17 日)</li> <li>4. “Artificial Light-Harvesting System; Periodic Mesoporous Organo Silica and Metal Complex Hybrid” The 2<sup>nd</sup> Japan-Korea Collaborative Workshop on Next Generation Artificial Photosynthesis (JKAP2011) (Sejong, Korea, 10-13 Jul. 2011) <u>T. Yui.</u>, Y. Ueda, K. Koike, O. Ishitani</li> <li>5. “Unique Photochemical Property of Dyes in Inorganic Nano-space” Seventh International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCP11) (Kusatsu, Shiga, 10-12 Jun. 2011) <u>T. Yui.</u>, K. Takagi, O. Ishitani</li> <li>6. “Photochemical Properties of Periodic Mesoporous Organosilica and Metal Complex Hybrids” 19<sup>th</sup> International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds (19<sup>th</sup> ISPPCC) (Strasbourg, France, 3-7, July 2011) <u>T. Yui.</u>, Y. Ueda, K. Sekizawa, H. Takeda, K. Koike, S. Inagaki, O. Ishitani</li> <li>7. “Direction Control of Interfacial Photochemical Electron Transfer between Metal Complex and Semiconductor for Constructing Artificial Photosynthetic System Devices” 19<sup>th</sup> International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds (19<sup>th</sup> ISPPCC) (Strasbourg, France, 3-7, July 2011) <u>K. Sekizawa.</u>, K. Koike, T. Yui, O. Ishitani</li> <li>8. “Directional Control of Interfacial Photoelectron Transfer for Aiming a Z-scheme Type Metal Complex - Semiconductor Hybrid Photocatalytic System” Gordon Research Conference and Symposium: Photochemistry (Boston USA, 10-15, July 2011) <u>K. Sekizawa.</u>, K. Maeda, K. Koike, T. Yui, K. Domen, O. Ishitani</li> <li>9. 「レニウム(I)錯体-ポリ酸ハイブリッドの光多電子還元とその光触媒特性」浅谷剛・森本樹・由井樹人・石谷治、第 23 回配位化合物の光化学討論会(長野県上田市、平成 23 年 8 月 4-6 日)</li> <li>10. 「Z スキーム型光触媒の創製に向けた金属錯体-半導体複合系における光電子移動の方向性制御」関澤佳太・前田和彦・小池和英・由井樹人・堂免一成・石谷治、第 23 回配位化合物の光化学討論会(長野県上田市、平成 23 年 8 月 4-6 日)</li> <li>11. 「メソポーラス有機シリカ/金属錯体複合体の光機能」由井樹人・上田裕太郎・関澤佳太・竹田浩之・小池和英・稲垣伸二・石谷治、2011 年光化学討論会(宮崎市、平成 23 年 9 月 6-8 日)</li> <li>12. 「光捕集型光触媒: Ru(II)-Re(I)複核錯体-メソポーラス有機シリカハイブリッドの合成と CO<sub>2</sub> 還元特性」上田裕太郎・由井樹人・竹田浩之・稲垣伸二・石谷治、第 61 回 錯体化学討論会(岡山理科大学、平成 23 年 9 月 17-19 日)</li> <li>13. 「低次元ナノ空間における色素の特異的な光化学特性」由井樹人、日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」サマーセミナー in 鹿児島(指宿市 休暇村、平成 23 年 9 月 16-17 日)</li> </ol>

様式19 別紙1

	<p>14.「メソポーラス/チタニア複合膜による電荷分離挙動」由井樹人、第 30 回 固体・表面光化学討論会(長野市、平成 23 年 11 月 21-22 日)</p> <p>15.「金属錯体-メソポーラス有機シリカ複合体を用いた可視光捕集 CO<sub>2</sub> 還元光触媒系の構築」上田裕太郎・竹田浩之・稲垣伸二・小池和英・由井樹人・石谷治、日本化学会第 92 春期年会(慶応大学、平成 24 年 3 月)</p> <p>16.「レニウム(I)リング-ポリ酸複合体による CO<sub>2</sub> 光触媒還元反応」浅谷剛・由井樹人・小池和英・石谷治、日本化学会第 92 春期年会(慶応大学、平成 24 年 3 月)</p> <p>17.「金属錯体と半導体を組み合わせた新規 Z スキーム型 CO<sub>2</sub> 還元光触媒の創成」関澤佳太・前田和彦・小池和英・由井樹人・堂免一成・石谷治、日本化学会第 92 春期年会(慶応大学、平成 24 年 3 月)</p> <p>18.「セキシチオフェン/Zr(IV)ハイブリッド膜膜の作成と光機能物性」小平晃・原田拓典・朴鐘震・森山広思・佐原豪・由井樹人・石谷治、日本化学会第 92 春期年会(慶応大学、平成 24 年 3 月)</p> <p>19.「金属錯体-メソポーラス有機シリカ複合系を用いた可視光捕集機能と CO<sub>2</sub> 還元光触媒反応」上田裕太郎・竹田浩之・稲垣伸二・由井樹人・石谷治、第 23 回配位化合物の光化学討論会(長野県上田市、平成 23 年 8 月 4-6 日)</p> <p>20.「n 型及び p 型半導体薄膜-Ru 錯体複合電極における光電子移動の方向性制御」佐原豪・森川健志・関澤佳太・由井樹人・関藤武士・梶野勉・石谷治、第 23 回配位化合物の光化学討論会(長野県上田市、平成 23 年 8 月 4-6 日)</p> <p>21.「n 型及び p 型半導体薄膜-ルテニウム(II)錯体複合体における光電子移動の方向性制御」佐原豪・森川健志・関澤佳太・由井樹人・関藤武士・梶野勉・石谷治、2011 年光化学討論会(宮崎市、平成 23 年 9 月 6-8 日)</p> <p>22.「Z スキーム型光触媒の創製に向けた金属錯体-半導体複合系界面における光電子移動方向の制御」関澤佳太・前田和彦・小池和英・由井樹人・堂免一成・石谷治、2011 年光化学討論会(宮崎市、平成 23 年 9 月 6-8 日)</p> <p>23.「リング状レニウム(I) 4 核錯体と[SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>のハイブリッドにおける光多電子蓄積機構」浅谷剛・由井樹人・石谷治、2011 年光化学討論会(宮崎市、平成 23 年 9 月 6-8 日)</p> <p>24.「メソポーラス有機シリカを用いた光捕集系の構築と CO<sub>2</sub> 還元反応」由井樹人・竹田浩之・上田裕太郎・小池和英・稲垣伸二・石谷治、第一回フォーラム「人工光合成」(東京都、平成 24 年 1 月 27 日)</p> <p>25.「金属錯体-半導体複合系による新規 Z-スキーム型 CO<sub>2</sub> 還元光触媒の開発」関澤佳太・前田和彦・小池和英・由井樹人・堂免一成・石谷治、第一回フォーラム「人工光合成」(東京都、平成 24 年 1 月 27 日)</p> <p>26.「p 型半導体電極-金属錯体間における光電子移動の方向性制御」佐原豪・森川健志・関澤佳太・由井樹人・関藤武士・梶野勉・石谷治、日本化学会第 92 春期年会(慶応大学、平成 24 年 3 月)</p> <p>一般向け 計 0 件</p>
<p>図書 計 3 件</p>	<p>1. 「酸化物半導体複合体の光機能」由井樹人・高木克彦「革新機能材料の開発と応用展開」pp192-194、シーエムシー出版(東京)、(2012)</p> <p>2. 「無機ナノシート積層空間を利用した光エネルギーの化学エネルギーへの変換」由井樹人・高木克彦「革新機能材料の開発と応用展開」pp37-43、シーエムシー出版(東京)、(2012)</p> <p>3. Ryo Sasai, Tatsuto Yui, and Katsuhiko Takagi, "The Photochemistry of Dyes and Layered Inorganic Materials" in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnologies, H. S. Nalwa Eds.; American Scientific Publishers, Vol. 24, pp 303-361 (2011).</p>
<p>産業財産権 出願・取得状況  計 0 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件  (出願中) 計 0 件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>Tatsuto Yui CV, 由井個人の HP, <a href="http://web.me.com/ttt_yui/CVandPubs/Publications.html">http://web.me.com/ttt_yui/CVandPubs/Publications.html</a></p>

様式19 別紙1

<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>高校生・一般向け公開講演会「植物に学ぶ～二酸化炭素をエネルギー・資源に換える～」由井樹人 (2011.10.8) 東京工業大学大岡山キャンパス西2号館4階1号室(東工大主催、63名参加)</p>
<p>新聞・一般雑誌等掲載計2件</p>	<p>1. インタビュー掲載、『今こそ、学問の話をしよう スペシャル本』朝日新聞出版、2012年3月 2. 一般向け講演会記事掲載、東進タイムズ11月号 (Issue 06)、2011年11月1日</p>
<p>その他</p>	<p>特になし</p>

4. その他特記事項

## 実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

## 1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	115,000,000	29,260,000	0	85,740,000	0
間接経費	34,500,000	8,778,000	0	25,722,000	0
合計	149,500,000	38,038,000	0	111,462,000	0

## 2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	29,103,232	0	2,527	29,105,759	21,660,515	7,445,244	0
間接経費	8,730,970	0	0	8,730,970	6,498,154	2,232,816	0
合計	37,834,202	0	2,527	37,836,729	28,158,669	9,678,060	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	16,918,433	光触媒反応評価装置、実験試薬等
旅費	825,076	研究成果発表旅費、研究打ち合わせ等
謝金・人件費等	3,817,046	実験補助員人件費
その他	99,960	学会参加費、近距離交通費等
直接経費計	21,660,515	
間接経費計	6,498,154	
合計	28,158,669	

## 4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
スピコーター式	ミカサ社製 MS-A100他	1	590,625	590,625	2011/9/27	新潟大学
分析天びん	メトラートレド社製 XP205V	1	713,048	713,048	2011/11/18	新潟大学
デスクトップX線回 析装置	リガク社製 MiniFlex II -SC	1	5,157,600	5,157,600	2011/12/15	新潟大学
光触媒反応評価装 置	大塚電子社製 MCPD-3700TKI	1	9,996,000	9,996,000	2012/3/22	新潟大学