

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 24 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	新潟大学自然科学系材料生産システム専攻 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.長寿命電荷分離系のメカニズム解明として、反応活性種となりうる酸素や水を除去した高真空下、不活性ガスである窒素下など、異なる環境で反応を行い、その反応速度や生成物を明らかにする。
- 2.電荷分離挙動を明確にするため、酸化種および還元種のペア、特に酸化種のペアを同定する。
- 3.高度な光集約挙動と CO<sub>2</sub> 還元反応との共役が認められた、有機メソポーラスシリカを用いて、高効率な CO<sub>2</sub> 還元触媒系の構築を行う。
- 4.高効率な CO<sub>2</sub> 還元が可能かつ、本系で適応可能な錯体光触媒を見いだすため、金属錯体の合成に着手する

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. 電荷分離系のメカニズム解明のため、これまで検討を行って来た、(TNS-MV)/(TMPyP-MPS)複合膜を用いて、空気下、酸素下、真空下で光反応を行い、それぞれの挙動について比較検討を行った。空気下と比較して、真空下では電荷分離寿命の数十倍もの長寿命化が認められた一方で、酸素環境下では空気下に比べて著しい寿命の減少が認められた。この結果は、酸素が電荷分離寿命を短くする主要因であることを示している。また、水雰囲気下で反応を行ったが、水の浸透に伴う膜の膨潤や薄利等の予想外の挙動が生じたため、詳細な解析には至っていない。現在、膜の強度を上げるなどの対策を行い、水雰囲気下での挙動を詳細に追跡する。
2. 電荷分離の挙動を明確化するため、還元種と酸化種のペアの同定を行うため、従来の膜よりも透明度の高い粒子状メソポーラスと H<sub>2</sub>TCP からの複合膜を作成し、その挙動について詳細に検討を行った。光照射に伴い、H<sub>2</sub>TCP の酸化種と考えられる吸収の立ち上がりが見事に観測され、酸化種の同定に成功した。更なる解析を行ったところ、複数種類の酸化種が同時に観測されたため、その解析は困難を極めている。現在、ESR 等異なる分光手段を用いて、詳細な酸化種の同定と生成メカニズムを明らかにする。
- 3.4. PMO と金属錯体複合体において、比較的高耐久性の CO<sub>2</sub> 還元触媒系を開発することに成功した。さらに、金属錯体の合成に着手して、本系との融合について検討を着手した。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 4 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 0 件 (掲載済み一査読無し) 計 3 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 「人工光合成を実現する光触媒開発」由井樹人、東京工業大学環境報告書 2012, P24 (2012).</li> <li>2. 「ナノ空間における光誘起電荷分離状態の長寿命化」松原一喜・由井樹人、日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター、No. 1, 10-13 (2012).</li> <li>3. 「二酸化炭素の資源化を目指した人工光合成系の開発」関澤佳太・由井樹人・石谷治、光学、Vol. 41, No. 6, 324-329 (2012).</li> </ol> <p>(未掲載) 計 1 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Hirahara, M.; Yamazaki, H.; Yamada, S.; Matsubara, K.; Yui, T.; Yagi, M. "Arrangement effect of di-<math>\mu</math>-oxo dimanganese catalyst and Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> photoexcitation centers adsorbed in mica on visible-light-derived water oxidation" Catal. Sci Technol. In press, DOI: 10.1039/C3CY00010A</li> </ol>
<p>会議発表 計 19 件</p>	<p>専門家向け 計 16 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 招待講演“Tentative” International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN-2012) (Brisbane, Australia, 22-25 Oct. 2012) T. Yui “Photoinduced Charge-separation in Inorganic/Inorganic Integrated Systems” XXIV IUPAC Symposium on Photochemistry (Coimbra Univ., Portugal, 15-20, July 2012) T. Yui.</li> <li>2. “Construction of Organic-based Heterogeneous Photocatalysts using Mesoporous Organosilicas” 8th International Mesoporous Materials Symposium (IMMS 2013). (Awaji, Hyogo, Japan, May, 20-24, 2013). H. Takeda, M Ohashi, Y. Goto, T. Tani, Y. Ueda, T. Yui, O. Ishitani, S. Inagaki</li> <li>3. 「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型 CO<sub>2</sub> 還元光触媒反応」上田裕太郎・竹田浩之・由井樹人・稲垣伸二・小池和英・石谷治、2012 年光化学討論会(東工大大岡山、平成 24 年 9 月 12-14 日)</li> <li>4. 「リング状ルテニウム(I)多核錯体-ポリ酸ハイブリッドを用いた CO<sub>2</sub> 光触媒還元反応」浅谷 剛・恩田 健・小池 和英・由井 樹人・石谷 治、錯体化学会第 62 回討論会(富山大学、平成 24 年 9 月 21-23 日)</li> <li>5. 「金属酸化物半導体吸着単核ルテニウム(II)アコ錯体のプロトン共役電子移動と電気触媒化学的酸素発生」米山 森彦・庄司 章紀・山崎 啓智・齋藤 健二・由井 樹人・八木 政行、錯体化学会第 62 回討論会(富山大学、平成 24 年 9 月 21-23 日)</li> <li>6. 「4'-エトキシ-2,2',6',2''-ターピリジン有する単核ルテニウムアコ錯体の配位子置換平衡及び塩化物イオン誘起異性化反応の解析」稲葉 啓介・袴田 智也・平原 将也・齋藤 健二・由井 樹人・八木 政行、錯体化学会第 62 回討論会(富山大学、平成 24 年 9 月 21-23 日)</li> <li>7. 「trans- および cis-[Ru(tpy)(pynp)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>異性体 (tpy = 2,2'-6'',2''-ターピリジン, pynp = 2-(2-ピリジル)-1,8-ナフチリジン)を触媒としたオレフィンのエポキシ化反応」袴田 智也・平原 将也・齋藤 健二・由井 樹人・八木 政行、錯体化学会第 62 回討論会(富山大学、平成 24 年 9 月 21-23 日)</li> <li>8. 「新規人工系 PS II 構築の試み」佐藤圭太・松原一喜・八木政行・齋藤健二・由井樹人、化学フェエスタ 2012(東京工業大学、平成 24 年 10 月 14-17 日)</li> <li>9. 「無機ナノ構造体を用いた不安定化学種の安定化」佐藤充啓・松原一喜・八木政行・齋藤健二・由井樹人、化学フェエスタ 2012(東京工業大学、平成 24 年 10 月 14-17 日)</li> <li>10. 「酸化チタン吸着単核ルテニウムアコ錯体のプロトン共役電子移動と電気触媒化学的酸素発生」米山森彦・松原一喜・八木政行・齋藤健二・由井樹人、化学フェエスタ 2012(東京工業大学、平成 24 年 10 月 14-17 日)</li> <li>11. 「(MV<sup>2+</sup>-TNS)/ (TMPyP-MPS)積層膜界面における光誘起電荷分離」米山森彦・松原一喜・八木政行・齋藤健二・由井樹人、低次元系光機能材料研究会第一回サマーセミナー(福岡工業大学、平成 24 年 7 月 7-8 日)</li> <li>12. “Long-Lived Charge Separation in Organic/Inorganic Multilayered Nanocomposite Materials” International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN-2012), Poster presentation, Mercure Hotel, Brisbane, Australia, Oct. 22-25th, 2012. Kazuki Matsubara, Masayuki Yagi, Katsuhiko Takagi, and Tatsuto Yui,</li> <li>13. “Long-Lived Photoinduced Charge Separations at the Interface Between Two Different Organic/Inorganic Nanohybrid Materials”, 7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012), Poster presentation, Ichō Kaikan, Osaka University, Suita, Osaka, Japan, Nov. 12-15th, 2012. Kazuki Matsubara,</li> </ol>

様式19 別紙1

	<p>Masayuki Yagi, Katsuhiko Takagi, and Tatsuto Yui,</p> <p>14. 「有機／無機ナノハイブリッド材料における電荷分離状態の長寿命化」 松原一喜・八木政行・高木克彦・由井樹人, 2012 年光化学討論会, ポスター発表, 2012 年 9 月 12-14 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス</p> <p>15. 「分子配置制御による人工光化学系 II(PSII)の構築」 新学術領域研究「人工光合成」第 1 回公開シンポジウム, ポスター発表, 2012 年 12 月 17-18 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス. 松原一喜・八木政行・由井樹人,</p> <p>16. 「Ag<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ナノワイヤー光触媒の開発」風間翔太郎・齊藤健二・由井樹人・八木政行、日本セラミックス協会 2013 年年会(東京工業大学、平成 25 年 3 月 19 日)</p> <p>一般向け 計 3 件</p> <p>1. 「低次元無機-有機複合体の光化学特性」由井樹人、太陽光エネルギーによる物質変換に関するシンポジウム (新潟大学ベンチャービジネスラボラトリー、平成 24 年 9 月 24 日)</p> <p>2. 「人工光合成～二酸化炭素をエネルギーに換える～」由井樹人、平成 24 年度 やまと市民大学講座「エネルギーと資源を考える」第 5 回 (大和市生涯学習センター、平成 24 年 9 月 01 日)</p> <p>3. 「人工光合成-CO<sub>2</sub> の光資源化-」由井樹人、第 7 回 新潟大学研究推進セミナー (新潟大学総合教育研究棟、平成 24 年 12 月 21 日)</p> <p><b>企画・実行</b> (光化学討論会プレシンポジウム「太陽光エネルギー変換」(平成 24 年 9 月 11 日、東京工業大学 TFT ホール)企画)</p>
<p>図書</p> <p>計 2 件</p>	<p>1. 「二酸化炭素利用の人工光合成システムの開発」松原一喜・由井樹人:ニッケイサイエンス「二酸化炭素の直接利用最新技術」pp91-102、NTS(東京)、(2013)</p> <p>2. 「CO<sub>2</sub> の還元・光資源化に向けた光触媒技術;分子および半導体光触媒」由井樹人・松原一喜:情報機構編「人工光合成 実用化に向けた最新技術 ～水素利用・有機物合成・エネルギー・CO<sub>2</sub> 還元～」pp113-122、情報機構(東京)、(2013) (ISBN 978-4-86502-006-9)</p>
<p>産業財産権 出願・取得状況</p> <p>計 0 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件</p> <p>(出願中) 計 0 件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>なし</p>
<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>H24 年度は一般講演 3 件と一般向けの講演会を一件企画した。特に、大和市で行った市民講座では 60 名近い聴講者にご参加頂き、概ね好評を頂いたとの報告を受けている。さらに、企画を行った一般向け講演会では、のべ 500 名近い聴講者にご参加頂いた。参加者の多くは大学関係者であったが、20%程度が企業から、10%程度が一般市民の方からのご参加であり、概ね好評を頂いたと聞いている。それぞれの会議の内容を以下に示す。</p> <p>1. 「太陽光エネルギーによる物質変換に関するシンポジウム」、平成 24 年 9 月 24 日(新潟大学ベンチャービジネスラボラトリー)、主に新潟大学の一般学生および教員向けだが市民の参加も募った、延べ 60 名参加、太陽光エネルギー変換に関わる最新の研究動向に関して、主に大学生程度の知識をもつ人たちにも分かる様な内容で講演を行った。CO<sub>2</sub> 還元や水素発生に関わっている 6 名の講演者が講演を行った。</p> <p>2. 「やまと市民大学講座「エネルギーと資源を考える」第 5 回」、平成 24 年 9 月 01 日 (大和市生涯学習センター)、大和市在住の一般市民を対象としている、60 名参加、CO<sub>2</sub> の光還元と人工光合成の関連および次世代エネルギー開発の動向に関して、一般市民向けに講演を行った。</p> <p>3. 「第 7 回新潟大学研究推進セミナー」平成 24 年 12 月 21 日(新潟大学総合教育研究棟)、主に新潟大学の一般学生および教員向けだが市民の参加も募った、延べ 60 名参加、新潟大学における最新の研究動向に関して、学生でも理解できる内容で講演を行った。医療関係者を含む 6 名の講演者が講演を行った。</p> <p>4. 光化学討論会プレシンポジウム「太陽光エネルギー変換」平成 24 年 9 月 11 日(東京工業大学 TFT ホール)企画実行、大学関係・産業関係・一般市民を対象に講演会を企画した、延べ 490 名、太陽光エネルギー変換に関わる最新の研究動向に関して、6 名の大学および企業の研究者をお招きして、講演を頂いた。</p>

様式19 別紙1

新聞・一般雑 誌等掲載 計0件	
その他	

4. その他特記事項

## 実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されません

## 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	42,910,000	42,830,000	0
間接経費	34,500,000	8,778,000	12,873,000	12,849,000	0
合計	149,500,000	38,038,000	55,783,000	55,679,000	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	7,445,244	42,910,000	0	50,355,244	37,882,103	12,473,141	0
間接経費	2,232,816	12,873,000	0	15,105,816	15,105,816	0	0
合計	9,678,060	55,783,000	0	65,461,060	52,987,919	12,473,141	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	28,106,691	電子スピン共鳴装置, 光学照射装置等
旅費	2,046,370	研究成果発表旅費, 研究打ち合わせ旅費等
謝金・人件費等	6,740,777	人件費
その他	988,265	学会発表登録料等
直接経費計	37,882,103	
間接経費計	15,105,816	
合計	52,987,919	

## 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
光学照射装置	ウソ電機製 オフ テikalモジュール II OPM2-502HQ 500W	1	971,250	971,250	2012/7/30	新潟大学
金/板	0.5x50x50mm 99.95%	1	703,729	703,729	2013/3/8	新潟大学
電子スピン共鳴装 置	JOEL RESONANCE製	1	21,997,500	21,997,500	2013/3/27	新潟大学