

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 25 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	新潟大学大学院・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

H25 年度は、次の2つのテーマを大きな研究目標として研究を行った。1) 無機ナノ構造体を用いた長寿命電荷分離系のメカニズム解明とメカニズムに基づいた機能の高度化、2) 無機ナノ構造体を用いた新規光 CO₂ 還元系の要素技術創成。1)に関しては、マルチ瞬間吸収スペクトル測定装置および電子スピン共鳴装置(ESR)を用いることで、反応に与える因子を推定するとともに、反応活性種を同定することを目的として研究を行った。2)に関しては、粘土・層状半導体・ナノ細孔体・金属ナノ粒子などの様々な無機ナノ構造体と色素を様々な組合せで複合化することで、光 CO₂ 還元に適応可能な新規材料を見いだすことを目的として研究を行った。

2. 研究の実施状況

1)長寿命電荷メカニズム解明

反応雰囲気制御した実験を行い、特に雰囲気中の水が、長寿命下に大きく関与していることを見いだした。この結果は、水により複合体の構造が広がり、電荷分離を消滅させる酸素の拡散が促進されたためと考えられ、水による物質拡散の制御、即ち反応制御ができる可能性を示唆し、今後の材料設計に大きな指針を与えた。ESRの立ち上げを行い、電荷分離の中間体の検出に一部成功したが、最も重要な中間体の検出には至っていないため、更に高精度な測定計を構築する必要がある。

2) ナノ構造体を用いた新規光 CO₂ 還元系の構築

本研究の鍵材料である、層状無機化合物やナノ細孔体と様々な光機能性化合物との組合せを網羅的に行い、CO₂ 還元系に適応可能な材料をいくつか見いだした。試行した材料群の中で、特に有望と思われる代表例を2つ列挙する。i) ナノ細孔体-CO₂還元触媒による光 CO₂還元: 光捕集能を有するナノ細孔体と金属錯体を組合せることで、天然光合成に類似した2段階の光エネルギー集約系の構築に世界に先駆けて成功した。さらに、金属錯体として光 CO₂還元が可能な錯体を安定に固定化する方法を見いだすと共に、CO₂光還元への適応を行ったところ、非常に高い触媒回転

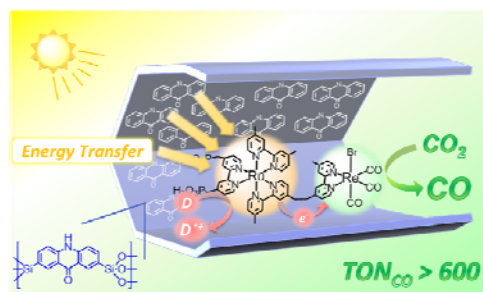


図-1 光捕集能とCO₂還元機能を連結させた、ナノ細孔体-金属錯体複合体による光CO₂還元の模式図。

様式19 別紙1

数(TON ~ 600)で CO₂を CO へと光還元する触媒系の構築に成功した(図-1)。ii) 無機層状半導体-金属ナノ粒子複合体: 層状半導体内で、CO₂ 還元の助触媒として機能する銅ナノ粒子を析出させることに始めて成功した。これまでの解析から、銅ナノ粒子は可視部から近赤外領域に強い吸収を有するだけでなく、厚みが数原子程度かつ数百平方ナノメートル程度の平板ナノ粒子が存在していることが示唆された。このような形態のナノ粒子はこれまで報告例が無く、近赤外応答性の CO₂ 還元触媒への応用展開が多いに期待される。

3. 研究発表等

雑誌論文	(掲載済み一査読有り) 計 5 件
計 8 件	<p>1. Tatsuto Yui, Keita Sekizawa, Hiroyuki Takeda, Yutarou Ueda, Kazuhide Koike, Shinji Inagaki, Osamu Ishitani, "Hybridization of Phosphoric Acid Substituted Ru(II)-polypyridyl Complexes and Biphenylene Aligned Periodic Mesoporous Organosilica and Photoinduced Energy Transfers between Them" <i>ACS Applied Material and Interfaces</i> 2014, 6, 1992-1998. (http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am405065a)</p> <p>2. Yohei Yamamoto, Hiroyuki Takeda, Tatsuto Yui, Yutarou Ueda, Kazuhide Koike, K. Shinji Inagaki, Osamu Ishitani, "Efficient Light Harvesting via Sequential Two-Step Energy Accumulation Using a Ru-Re5 Multinuclear Complex Incorporated into Periodic Mesoporous Organosilica" <i>Chemical Science</i> 2014, 5, 639-648. (http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/sc/c3sc51959g#!divAbstract)</p> <p>3. Yasuhito Koyama, Tohru Matsumura, Tatsuto Yui, T. Osamu Ishitani, Toshikazu Takata, "Fluorescence Control of Boron Enaminoketonate Using a Rotaxane Shuttle" <i>Organic Letter</i> 2013, 15, 4686-4689. (http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ol401984j)</p> <p>4. Tatsuto Yui, Shiunsuke Fujii, Kazuki Matsubara, Ryo Sasai, Hirohisa Yoshida, Katsuhiko Takagi, Inoue, Haruo, "Microscopic Structure and Orientation of Polyfluorinated Surfactant Clay/Hybrid Compound" <i>Langmuir</i> 2013, 29, 10705-10712. (http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la4019212?prevSearch=%255BContrib%253A%2BTatsuto%2BYui%255D&searchHistoryKey=)</p> <p>5. Kenji Saito, Shintaro Kazama, Kazuki Matsubara, Tatsuto Yui, Masayuki Yagi, M. "Monoclinic Ag₂Mo₂O₇ nanowire: A new Ag-Mo-O nanophotocatalyst material" <i>Inorganic Chemistry</i> 2013, 52, 8297-8299. (http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic401236b?prevSearch=%255BContrib%253A%2BTatsuto%2BYui%255D&searchHistoryKey=)</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計 2 件</p> <p>1. 由井樹人、石谷治、「人工光合成も夢じゃない! ? 有機分子による光捕集システムの開発」化学(化学同人)、Vol.69, No.6, 12-16 (2014).</p> <p>2. 由井樹人、「電子スピン共鳴装置(ESR/EPR)の紹介」新潟大学 機器分析センター報, Vol.8, P12-14 (2014).</p> <p>(未掲載) 計 1 件</p> <p>1. Yasuhito Koyama, Tohru Matsumura, Satoshi Uchida, Morio Yonekawa, Tatsuto Yui, Osamu Ishitani, Toshikazu Takata, T. "Fluorescent Poly(boron enaminoketonate): Synthesis via Direct Modification of Polyisoxazole Obtained by Click Polymerization of Homoditopic Nitrile N-Oxide and Diyne" <i>Polymer Journal</i>. In press. (Selected as Cover Art)</p>
会議発表	<p>専門家向け 計 25 件</p> <p>計 25 件</p> <p>1. "Complex oxide nanowire possessing UV and visible light response" International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (University of Namur, Belgium, July, 2013) Kenji Saito, Shotaro Kazama, Tatsuto Yui, Masayuki Yagi</p> <p>2. "Development of monoclinic Ag₂Mo₂O₇ nanowire photocatalyst with visible light response" ICANM 2013: International Conference & Exhibition on Advanced & Nano Materials (Laval University, Canada, August, 2013) Kenji Saito, Shotaro Kazama, Kazuki Matsubara, Tatsuto Yui, Masayuki Yagi</p> <p>3. "Design and Activity Control of Water Oxidation Catalysts based on Photoisomerization of Mononuclear Ruthenium(II) Aquo Complexes" 20th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds (20th ISPPCC)</p>

	<p>(Michigan, USA, 7-12, Jul. 2013) Masayuki Yagi, Shou Nagai, Keito Inaba, Tkahiko Hakamata, Masayuki Hirahara, Kenji Saito, Tatsuto Yui</p> <p>4 “Construction of Orfanic-based Heterogeneous Photocatalysts using Mesoporous Organosilicas” 8th International Mesostructured Materials Symposium (IMMS 2013). (Awaji, Hyogo, Japan, 20-24, 2013). Hiroyuki Takeda, Msaki Ohashi, Yasutomo. Goto, Tkahiko Tani, Yutaro Ueda, Tatsuto Yui, Osamu Ishitani, Shinji Inagaki.</p> <p>5. “Construction of Orfanic-based Heterogeneous Photocatalysts using Mesoporous Organosilicas” International Photochemistry Conference 2013 (ICP 2013) (Leuven, Belgium, 21-26, July 2013). Tatsuto Yui, Kazuki Matubara, Kenji Sato, Mitsuhiko Saito, Masayuki Yagi.</p> <p>6. 「結晶性メソポーラス WO3 電極の合成と高効率可視光駆動型酸素発生光」庄司 章紀, Chandra Debraj, 齊藤 健二, 由井 樹人, 八木 政行, 2013 年電気化学秋季大会(東工大大岡山、平成 25 年 9 月 27-28 日)</p> <p>7. 「コバルトオキシハイドロオキサイド電極の水の電気触媒化学的酸化活性」相蘇 薫, 齊藤 健二, 由井 樹人, 八木 政行, 2013 年電気化学秋季大会(東工大大岡山、平成 25 年 9 月 27-28 日)</p> <p>8. 「メソポーラス酸化イリジウムを用いた水の酸化触媒膜の合成と電気触媒活性」阿部 尚人, Chandra Debraj, 齊藤 健二, 由井 樹人, 八木 政行, 2013 年電気化学秋季大会(東工大大岡山、平成 25 年 9 月 27-28 日)</p> <p>9. 「ラジカル安定性を示す有機/無機ナノハイブリッド材料の構築」松原一喜、佐藤充啓、斎藤健二、八木政行、由井樹人、光化学討論会 2013(愛媛大学、平成 25 年 9 月 11-13 日)</p> <p>10. 「両親媒性ブロック共重合体を用いたメソポーラス酸化イリジウム膜の合成と水からの電気触媒化学的酸素発生反応」阿部尚人、Chandra Debraj、齊藤健二、由井樹人、八木政行、第 62 回高分子討論会(金沢大学角間キャンパス、平成 25 年 9 月 11-13 日)</p> <p>11. 「高分子テンプレートを用いたメソポーラス酸化タングステン膜の合成と光電気化学的特性」大内洗生、Chandra Debraj、齊藤健二、由井樹人、八木政行、第 62 回高分子討論会(金沢大学角間キャンパス、平成 25 年 9 月 11-13 日)</p> <p>12. 「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多重異性化平衡と水の酸化触媒活性」稲葉 啓介・平原 将也・齊藤 健二・由井 樹人・八木 政行、錯体化学会第 63 回討論会(琉球大学(沖縄)平成 25 年 11 月 2-4 日)</p> <p>13. 「水の酸化触媒活性を示す二核ルテニウム錯体の架橋・非架橋オキソ配位子」平原 将也・永井 翔・齊藤 健二・由井 樹人・八木 政行、錯体化学会第 63 回討論会(琉球大学(沖縄)平成 25 年 11 月 2-4 日)</p> <p>14. 「コバルトオキシハイドロオキサイド電極の水の電気触媒化学的酸化活性」相蘇薫、齊藤健二、由井樹人、八木政行、2013 日本電気化学会秋季大会(東工大大岡山、平成 25 年 9 月 27-28 日)</p> <p>15. 「粘土表面上でのピレン誘導体から Ru(bpy)3²⁺への光エネルギー移動反応」由井樹人、第二回フォーラム人工光合成(立命館大学朱雀キャンパス、平成 25 年 10 月 24 日)</p> <p>16. 「アンチリジン架橋配位子を有する二核ルテニウム錯体誘導体の合成と電気化学特性」永井 翔・平原 将也・齊藤 健二・由井 樹人・八木 政行、錯体化学会第 63 回討論会(琉球大学(沖縄)平成 25 年 11 月 2-4 日)</p> <p>17. 「粘土表面を用いたピレン誘導体から Ru(bpy)3²⁺ へのエネルギー移動反応」佐藤 圭太・松原 一喜・齊藤 健二・八木 政行・高木 慎介・由井 樹人、錯体化学会第 63 回討論会(琉球大学(沖縄)平成 25 年 11 月 2-4 日)</p> <p>18. 「粘土表面を用いたピレン誘導体から Ru(bpy)3²⁺ へのエネルギー移動反応」佐藤 圭太・松原 一喜・齊藤 健二・八木 政行・高木 慎介・由井 樹人、錯体化学会第 63 回討論会(琉球大学(沖縄)平成 25 年 11 月 2-4 日)</p> <p>19. 「コバルトオキシハイドロオキサイド電極を用いた水の酸化におけるプロトン受容体の役割」相蘇 薫、齊藤健二、由井樹人、八木政行、平成25年度 日本化学会関東支部 新潟地域研究発表会(長岡科学技術大学、平成 25 年 11 月 16 日)</p> <p>20. 「単核ルテニウムアコ錯体の光異性化反応を利用した新規酸素発生錯体の合成」永井 翔、平原将也、齊藤健二、由井樹人、八木政行、平成25年度 日本化学会関東支部 新潟地域研究発表会(長岡科学技術大学、平成 25 年 11 月 16 日)</p> <p>21. 「IrO₂ コロイド吸着酸化チタン電極を用いた酸素発生電気触媒の開発」高間大輔、阿部尚人、齊藤健二、由井樹人、八木政行、平成25年度 日本化学会関東支部 新潟地域研究発表会(長岡科学技術大学、平成 25 年 11 月 16 日)</p> <p>22. 「ピレンとルテニウム錯体間の弱い相互作用にもとづく特異な光化学挙動」佐藤圭太・松原一喜・齊藤健二・八木政行・高木慎介・由井樹人、第 32 回 固体表面光化学討論会(早稲田大学(東京)平成 25 年 12 月 11-12 日)</p> <p>23. 「Unique Photo-funcctions within Inorganic Nano-space: Stabilization of Nonpersistent Chemicals and Photochemical CO2 Reduction」由井樹人、FIRST シンポジウム「科学技術が拓く 2030 年」へのシナリオ(ベルサール新宿グランド、平成 26 年 3 月 1 日)</p> <p>24. 「Clay Nanosheet 表面上におけるピレン誘導体から Ru(bpy)3²⁺へのエネルギー移動」佐藤圭太・松原一喜・齊藤健二・八木政行・高木慎介・由井樹人、日本化学会第 94 春季年会(名古屋大学、平成 26 年 3 月 26-30 日)</p> <p>25. 「無機ナノ構造体/ポルフィリン複合膜の光化学挙動」佐藤充啓・松原一喜・齊藤健二・八木政行・由井樹人、日本化学会第 94 春季年会(名古屋大学、平成 26 年 3 月 26-30 日)</p> <p>一般向け 計 0 件</p>
<p>図書 計 5 件</p>	<p>1. 由井樹人・石谷治・南後守・伊藤繁・杉浦美羽編「人工光合成による二酸化炭素還元と光資源化」(Dojin Bioscience series; 光合成のエネルギー・物質変換 - 人工光合成を目指して)東京化学同人(東京)、ゲラ校正中</p> <p>2. 「コラム執筆」松原一喜・由井樹人・高木慎介・高木克彦編著「化学の要点シリーズ~層間化合物~」pp82-85 共立出版(東京)、(2014)</p>

様式19 別紙1

	<p>3. 由井樹人「炭酸ガスの光還元と資源化」『光化学の事典』pp304-305 朝倉書店(東京)、(2014)</p> <p>4. 松原一喜・由井樹人:「二酸化炭素利用の人工光合成システムの開発」『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>5. 由井樹人・松原一喜:「CO₂ 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」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・CO₂ 還元～」pp113-122、情報機構(東京)、(2013) (ISBN 978-4-86502-006-9)</p>
産業財産権 出願・取得状況 計0件	<p>(取得済み) 計0件</p> <p>(出願中) 計0件</p>
Webページ (URL)	なし
国民との科学・技術対話の実施状況	なし
新聞・一般雑誌等掲載 計3件	<p>1. 日経産業新聞:「光合成実現へ基盤技術」(2014/1/16)</p> <p>2. 日刊工業新聞、化学工業日報、電気新聞:「有機分子用い光捕集」(2014/1/13)</p> <p>3. Chemistry World: “Light harvesting with many man-made leaves” (31 October 2013, http://www.rsc.org/chemistryworld/2013/10/two-step-artificial-photosynthesis)</p>
その他	

4. その他特記事項

実施状況報告書(平成25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す

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	72,170,000	42,830,000	0	
間接経費	34,500,000	21,651,000	12,849,000	0	
合計	149,500,000	93,821,000	55,679,000	0	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	12,473,141	42,830,000	0	55,303,141	55,303,141	0	
間接経費	0	12,849,000	0	12,849,000	12,849,000	0	
合計	12,473,141	55,679,000	0	68,152,141	68,152,141	0	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	48,599,379	分光光度計、GC/MS、寿命装置など
旅費	1,651,210	研究成果発表旅費、学会参加費など
謝金・人件費等	4,840,453	人件費
その他	212,099	学会参加登録料、投稿費など
直接経費計	55,303,141	
間接経費計	12,849,000	
合計	68,152,141	

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
高速冷却遠心機	Hitachi製作所, >6000rpm	1	1,700,000	1,700,000	2013/7/16	新潟大学
蛍光寿命測定装置	堀場製作所, <200ps分解能	1	13,125,000	13,125,000	2013/10/23	新潟大学
量子効率測定シス テム	大塚電子製, 1100nm	1	6,993,000	6,993,000	2013/10/29	新潟大学
フーリエ変換赤外 分光光度計	島津製作所	1	3,845,100	3,845,100	2014/2/21	新潟大学
ガスクロマトグラフ 質量分析装置	島津製作所	1	11,980,500	11,980,500	2014/2/21	新潟大学
絶対PL量子収率 測定装置	浜松フォトニクス	1	4,987,500	4,987,500	2014/3/7	新潟大学
蛍光分光光度計	フィリップス製	1	3,017,700	3,017,700	2014/3/14	新潟大学