



## 金属錯体と半導体の融合

(株)豊田中央研究所 関澤 佳太

私は、金属錯体と半導体を融合させた光触媒・光電極による人工光合成を主軸に研究を行っています。私が金属錯体-半導体複合系に取り組むことになったのは、修士からご指導いただいた東工大・石谷先生のアイデアからでした。金属錯体による  $\text{CO}_2$  の光還元は、可視光で高効率な光触媒が開発されていましたが、強い犠牲還元剤が必須という課題がありました。一方で、半導体光触媒では、メタノールなどの弱い還元剤から電子を取り出せます。そこで、金属錯体を半導体と組み合わせ、弱い還元剤で  $\text{CO}_2$  還元をできるようにしようというアイデアでした。しかし当時は、CanApple のような人工光合成の研究領域はなく、金属錯体と半導体の間には、現在よりもはるかに高い壁があったので、金属錯体の研究室において、不均一系の半導体は全くなじみのないものでした。失敗リスクが高そうでしたが、夢があって面白そうということで、このテーマを選択し、最初は一人で挑戦を始めました。まずは、この複合系の必須条件である、半導体上で金属錯体の励起状態を安定に維持させることに取り組みました。半導体上の金属錯体からの発光から励起状態の安定性を評価する手法を独自に開発し、数多くの金属錯体-半導体複合系を試しました。その結果、金属錯体部分の最適な分子構造と、適した半導体の条件もわかってきました。この条件に合う半導体を学会・論文で探索し、東大・堂免先生の TaON であればうまくいく可能性があると考え、試料提供をお願いしました。堂免先生からはご快諾を頂き、前田助教(現・石谷研准教授)と共同で研究できることになりました。二人で試行錯誤を繰り返した末に、半導体側も最適化することができ、ついに目標としていた、金属錯体と半導体を組み合わせた Z スキーム型光触媒により、メタノールを電子源とする  $\text{CO}_2$  還元を実現できました<sup>1)</sup>。

この研究は、石谷先生、前田先生、後輩たちが現在も発展させてくれています。

学位取得後、別の金属錯体-半導体複合系光触媒系を開発していた豊田中研に移りました。豊田中研では、半導体が専門の森川氏のもと、半導体の側面から、金属錯体と半導体の融合に取り組むことになりました。豊田中研の系は、半導体の光励起電子を用いて、金属錯体触媒で  $\text{CO}_2$  を還元しますが、この系に適用できる半導体は InP など高価な材料のみでした。これを究極に安価な Fe 系の材料に変えるというのが目標でした。しかし、Fe 系材料はキャリアが移動しにくく使うのが難しいというのが半導体分野の常識で、学会では「Fe を使うなんて…」とも言われました。実際、なかなかうまくいきませんでした。ヘテロ接合を作れば電荷移動を促進できるという半導体の特徴に注目し、数多くの積層構造を試していきました。その結果、p 型  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の裏面に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、表面に  $\text{TiO}_2$  を積層した光電極を開発し、これを金属錯体触媒と融合させることで、InP と同等性能で、光電気化学  $\text{CO}_2$  還元を達成することができました<sup>2)</sup>。

以上のように、金属錯体と半導体の両面から金属錯体-半導体複合系を扱ってきました。金属錯体は、均一な反応場を形成でき、分子設計により自在に特性を変えられる。半導体は、強い酸化力や高い安定性を有し、ヘテロ接合により電子移動が制御できる。このようなそれぞれの特徴をうまく活用することを目指して、現在も、金属錯体と半導体の融合に取り組んでいます。

これまで、幸運にも協力者の方々に恵まれ、異分野融合を遂行できました。近年は、人工光合成の研究領域が発展し、融合しやすい環境ができています。この機会を生かして、他の分野とも融合しながら、人工光合成研究の発展に貢献できればと思います。

### 【参考文献】

- 1) Sekizawa, K. et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (12), 4596.
- 2) Sekizawa, K. et al, *ACS Catal.* **2018**, *8* (2), 1405.