

# 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\*,\*\*\*

## Utilization of CO<sub>2</sub> by Artificial Photosynthesis

Keita SEKIZAWA\*, Tatsuto YUI\*,\*\* and Osamu ISHITANI\*,\*\*\*

Human beings are facing three serious problems related to fossil resources, i.e., shortage of energy, shortage of carbon resources, and the global warming problem by increase in atmospheric carbon dioxide concentration. Development of practical systems for converting carbon dioxide to useful chemicals using solar light should be one of the best solutions for these problems. We review the studies of photocatalytic carbon dioxide reduction, which is one of the key technologies.

**Key words:** photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, metal complex photocatalyst, supramolecular chemistry, semiconductor photocatalyst, electron transfer

産業活動による化石燃料の大量消費が引き起こした大気中二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 濃度の上昇が、地球温暖化を招くのではないかという懸念が高まっている。この問題に関する国際的な議論は活発化しているものの、CO<sub>2</sub> 排出量の削減は産業発展の足かせとなる可能性があるため、解決策や数値目標の策定は非常に難航しているのが現状である。

これに加え、化石資源の枯渇という深刻な問題も合わせて考えなければならない。太陽電池、風力発電やバイオ燃料などの再生可能エネルギーに関する研究は活発に行われているものの、今後大幅に増加することが予想されるエネルギー需要を満たすには不十分である。また、化石資源は、わが国において石油の 23% がプラスチック合成などの化学原料として利用されていることからわかるように<sup>1)</sup>、その枯渇は炭素資源の不足にも直結する。

地球温暖化と化石燃料の枯渇という、お互いに深く関連した問題を同時に解決する方法として、太陽エネルギーの利用は最も有力な候補である。地表に降り注ぐ太陽光のわずか 1 時間分を利用することができれば、人類が 1 年に消費するエネルギーを満たすことができる。

特に、CO<sub>2</sub> を太陽光エネルギーの貯蔵媒体として利用し、炭素資源を効率よく得るシステムを構築できれば、地

球温暖化の主因である CO<sub>2</sub> をエネルギー・炭素資源として利用できるという「一石二鳥」の成果を得ることが期待できる。このようなシステムとしては、植物が行っている光合成が存在する。光合成において CO<sub>2</sub> は、太陽光をエネルギー源、水を還元剤とすることで、高エネルギー物質である炭水化物に変換されている。すなわち生命圏では、図 1 上に示すような炭素の循環システムが、太陽光エネルギーを用いることで達成されている。しかし人類は、太古の光合成により固定化された炭素化合物である化石資源を化学原料やエネルギー源として消費し、最終的には CO<sub>2</sub> を大気中に排出するという一方向のシステムしかもたない。

植物の光合成を利用する方法として、トウモロコシ等からエタノールを生産するバイオマスエタノール技術が注目された。しかし、この技術が実用化すると、穀物価格の高騰を招き、一部の国・地域では社会反発を誘発してしまった。この例からもわかるように、植物の光合成だけで前述の問題の解決を目指すことは危険を伴う。植物が生育できない環境で太陽光エネルギーを用いて CO<sub>2</sub> を資源化する技術、すなわち人工光合成を開発することができれば、CO<sub>2</sub> を炭素源として安定なエネルギーや化学原料を生み出す理想的な炭素のリサイクルシステムを創出できる可能性が

\*東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 (〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-E1-9)

\*\*最先端・次世代研究開発支援プログラム (NEXT Program) (〒102-8970 東京都千代田区霞が関 3-1-1)

\*\*\*科学技術振興機構先端的低炭素化技術開発 (ALCA/JST) (〒332-0012 川口市本町 4-1-8) E-mail: ishitani@chem.titech.ac.jp

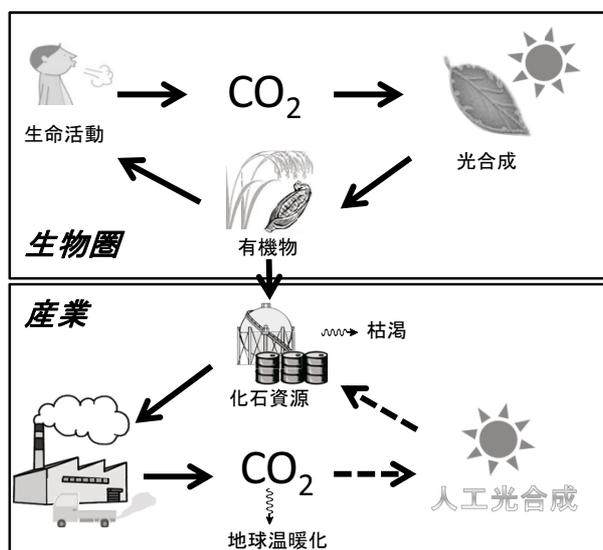


図1 生物圏および産業における炭素資源の循環。

ある。

人工光合成の実現に向けて、光触媒の開発が活発に行われている。光触媒とは、光を照射することで化学反応を促進させ、自身は化学反応の前後で変化しない物質と定義される。本稿では、人工光合成の実現に向けたCO<sub>2</sub>還元光触媒の研究について、われわれの研究を中心に紹介する。

## 1. CO<sub>2</sub>を再資源化することの困難さ

CO<sub>2</sub>は、最も酸化された炭素化合物であるため非常に安定で、より高いエネルギーを有する化学種へと変換することは容易でない。CO<sub>2</sub>を活性化させるためには、CO<sub>2</sub>を還元する必要がある。しかし、電気化学的にCO<sub>2</sub>へ1電子を供与するためには、-1.9 V vs. NHE という非常に高い電位が必要である(式(1))。また、この反応で得られるCO<sub>2</sub>のラジカルアニオン(CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>)は不安定であるため、このままでは実用的な技術とはならない。一方、CO<sub>2</sub>に複数の電子とプロトンと同時に反応させれば、より低い電位を用い、しかも安定で有用な還元生成物を得ることができ(式(2)~(6))。例えば、CO<sub>2</sub>を2電子還元しCOを生成する反応の平衡電位は、1電子還元より約1.4 Vも低下する(式(3))。COと水素を触媒共存下で反応させることにより炭化水素を合成するFischer-Tropsch反応は、すでに実用化された技術であるので、太陽光を用いてCOとH<sub>2</sub>を得ることができれば、人工的に石油を合成することが可能となる。また、CO<sub>2</sub>から、燃料電池の原料として期待されているメタノールを合成する電位は、-0.38 Vとさらに低い。ただしこの場合、1分子のCO<sub>2</sub>に対し6電子還元が必要になる。このように、実用的なCO<sub>2</sub>の資源化を

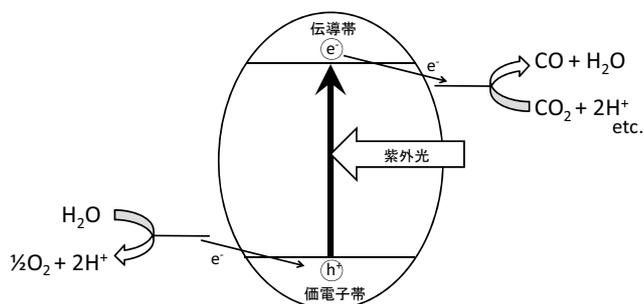
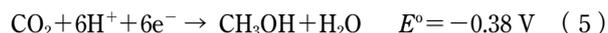
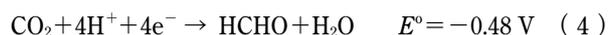


図2 半導体光触媒によるCO<sub>2</sub>還元の概略図。

達成するためには、複数の電子をCO<sub>2</sub>へ供与するシステムの開発が必要である。



しかし、光化学的に多電子還元を駆動することは容易ではない。太陽光などの弱い光を用いた光反応では、1個の分子は一度に1個の光子しか吸収することができない。また、光電子移動反応においては、1光子の吸収により通常1電子しか移動しない。このため、光エネルギーを用いてCO<sub>2</sub>の多電子還元を駆動するには、逐次的に1個ずつ供給される電子を蓄えるシステムが必要である。したがって、十分な還元力と多電子を蓄積する機能の両者を兼ね備えていることが、CO<sub>2</sub>還元を駆動する光触媒の必須条件となる。この条件を満たす材料として、半導体や金属錯体を用いた系が開発され、実際にCO<sub>2</sub>の還元が達成されている。以下、この2つの光触媒系について実例を挙げて解説する。

## 2. 半導体光触媒

半導体は、構成原子の軌道が無数に重なり合うことでバンド構造を形成し、電子が満たされた価電子帯と空の伝導帯を有している。価電子帯上端と伝導帯の下端間のエネルギー差(バンドギャップ)に対応する波長、もしくはより高エネルギーな光を半導体が吸収すると、伝導帯に電子e<sup>-</sup>が励起され価電子帯には正孔h<sup>+</sup>が生じる(図2)。伝導帯の電子を還元反応に、価電子帯の正孔を酸化反応に利用することで、半導体表面において酸化還元反応を進行させることができる。この原理を活用した半導体光触媒の研究は、1972年に本多・藤嶋らがTiO<sub>2</sub>による水の完全分解を報告して以来、非常に活発に研究がなされている。また、CO<sub>2</sub>の光還元を駆動する光触媒も研究されてきた。

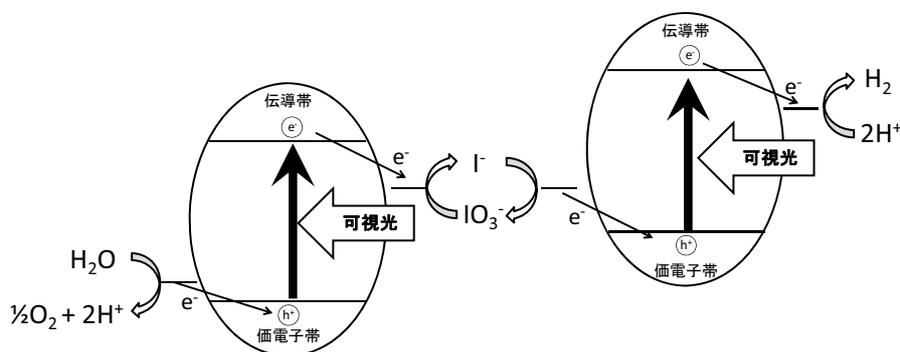


図3 Zスキーム型光触媒による水の完全分解の概略図。

1979年、本多・藤嶋らは、TiO<sub>2</sub>などの半導体を水中に懸濁させ紫外光を照射することでCO<sub>2</sub>の還元が進行し、HCOOH, HCHO, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub>などが得られると報告した<sup>2)</sup>。光触媒は、CO<sub>2</sub>還元を進行させた後、再び反応前の状態に戻ることで、繰り返し反応を駆動しなければならない。したがって、この光触媒サイクルを連続的に駆動するためには、CO<sub>2</sub>の還元と同時に、価電子帯に生じた正孔を消費するための酸化反応を共役的に発生させなければならない。彼らは、TiO<sub>2</sub>によるCO<sub>2</sub>還元光触媒反応には、水以外に、電子源となる化合物を加えていないことから、水が電子を供給することで式(7)の酸化反応とCO<sub>2</sub>還元が進行していると考えている。光の利用効率を表す量子収率、すなわち光触媒が吸収した光子数に対するCO<sub>2</sub>還元生成物の生成量の比は、0.0005程度ときわめて低い。その後、水を電子源として利用することのできる種々の光触媒が開発され、CO<sub>2</sub>還元効率は幾分か改善されているが、用いられた半導体のバンドギャップは広く、太陽光に5%程度しか含まれていない紫外光でしか駆動できない問題点が存在する。さらに、半導体光触媒を用いた場合、より還元電位の低い水の還元による水素発生(式(8))が優先的に進行してしまうことが多く、その低い生成物選択性と反応効率の問題が解決できていない<sup>3)</sup>。



CdSは、405 nmの可視光を利用して、量子収率0.098の効率でCO<sub>2</sub>の還元を駆動する光触媒であるが<sup>4)</sup>、水を酸化できずトリエチルアミンなどの還元剤を共存させなければならない。水を電子源としたCO<sub>2</sub>還元を可視光により駆動する半導体光触媒は、これまでに報告されていない。可視光を有効に利用するためには、バンドギャップを狭くする必要がある。しかし、水の酸化とCO<sub>2</sub>の還元を同時に行うためには、水の酸化電位( $E^\circ = +0.82 \text{ V}$ )よりも正側に価電子帯が位置し、CO<sub>2</sub>の還元電位(式(2)~(6))より

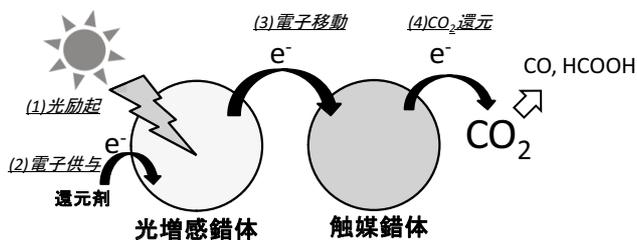
も十分負側に伝導帯を有する大きなバンドギャップが必要となる。可視光と水の利用を両立させるためには、この「二律背反」を解決することが大きな課題となる。

この解決策のひとつとして、緑色植物の光合成を模倣した人工Zスキームといわれる反応系が考案され、近年、水の完全分解に適用された(図3)。Zスキームとは、低エネルギーの2光子(可視光)を順次的に利用することで、単光子が有するより大きなエネルギーを必要とする光反応を駆動するシステムである。これまで報告された人工Zスキームは、2種類の半導体と、半導体間の電子の受け渡しを媒介する化合物(メディエーター)で構成されている<sup>5)</sup>。このシステムでは、水の酸化と還元を別々の半導体に分担することができるので、それぞれの半導体で行われる光触媒反応に必要なエネルギーは小さくなる。このため可視光を利用することが可能である。荒川・佐山らは、水を還元するチタン酸ストロンチウムと水を酸化する酸化タングステン、およびメディエーターとしてヨウ素化合物を用いることで、可視光で駆動するZスキーム型光触媒による水の完全分解を初めて報告した。この反応系に420 nmの可視光を照射すると、量子収率0.001で水素と酸素が同時に生成する。CO<sub>2</sub>の光還元でも、このようなZスキーム型の光触媒系を応用すれば、水を電子源としたCO<sub>2</sub>還元を可視光で駆動できる可能性があるが、これまでそのような報告例はない。

### 3. 混合系金属錯体光触媒

金属原子の周りに有機化合物などの配位子が結合した化合物である金属錯体は、半導体とは異なり、溶媒中に溶解し単分子として機能することができる。このような金属錯体を光触媒として用いたCO<sub>2</sub>の還元反応が、数多く報告されている。

金属錯体は、光を吸収することで中心金属から配位子への電荷移動型(MLCT: metal-to-ligand charge transfer)励



- (1) 光増感分子が光を吸収し、励起状態を形成する。
- (2) 励起された光増感分子が、還元剤から電子を受け取り、一電子還元種となる。
- (3) 光増感分子の一電子還元種から触媒分子に電子を移動させる。
- (4) 触媒分子がCO<sub>2</sub>の還元反応を駆動する。

図4 金属錯体光触媒によるCO<sub>2</sub>還元のマカニズム。

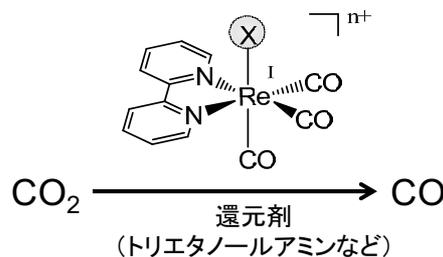


図5 レニウム錯体を光触媒として用いたCO<sub>2</sub>還元触媒反応。

表1 金属錯体を用いた二酸化炭素の光還元反応。

	光増感剤	触媒	還元剤	生成物	量子収率
1 <sup>7)</sup>	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	[Co(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	トリエタノールアミン	CO, H <sub>2</sub>	—
2 <sup>8)</sup>	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	[Ni(cyclam)] <sup>2+</sup>	アスコルビン酸	CO, H <sub>2</sub>	0.001
3 <sup>9)</sup>	[Ru(dmb) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	[Re(dmb)(CO) <sub>3</sub> Cl]	BNAH	CO	0.062
4 <sup>10)</sup>	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	[Ru(bpy) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	トリエタノールアミン	HCOOH	0.14

起状態となる。この励起状態は強い酸化力を示すため、還元剤により還元され一電子還元種へと変換される。たとえば、光増感剤の代表例である[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>(bpy:2,2'-ビピリジン)の場合、この一電子還元種の還元電位は還元前と比べ2V以上も高い。しかし、前述のように、CO<sub>2</sub>還元には多電子還元が重要であるが、電子移動反応では1電子しか1度に移動できない。また、単核の金属錯体の価数を光化学的に複数変化させることは容易ではない。したがって、1分子の金属錯体だけではCO<sub>2</sub>の多電子還元反応を駆動することは原理的に困難である。このことを解決するために、光を吸収する光増感剤と、CO<sub>2</sub>の還元自体を進行させる触媒という2つの役割をもった分子を共存させることで、CO<sub>2</sub>の多電子還元を達成したシステムが報告されている(図4)。

表1に、このような光触媒系の例を示す。光増感剤としては上述したルテニウム(II)錯体が多く使われ、触媒としては多様な金属錯体を用いた例が報告されている<sup>6)</sup>。いくつかの系においては、水素は全く生成せず、高い効率でCO<sub>2</sub>の還元だけが選択的に進行する。この点において、水素発生が優先的に起こることが多く、反応効率も低い半導体光触媒に比べ、金属錯体を触媒として用いる利点は大きい。

#### 4. レニウム錯体の高い触媒機能

1983年にLehn(1987年ノーベル化学賞受賞)らは、金属錯体 *fac*-[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl](Re-Cl)と、還元剤としてトリエタノールアミンを加えた溶液に光を照射すると、CO<sub>2</sub>

還元が進行することを報告した(図5)<sup>11)</sup>。この光触媒を用いると、水の共存下でも水素はほとんど生成せず、選択的にCOのみを得ることができる。また、CO生成の量子収率は0.14と、当時としては最も効率のよい光触媒であった。その後、同様の構造をもつレニウム錯体 *fac*-[Re<sup>I</sup>(bpy)(CO)<sub>3</sub>X]<sup>n+</sup>の光触媒能が数多く報告されており、単座配位子Xを変えることでその光触媒特性が大きく変化することがわかっている<sup>12)</sup>。例えば、SCN<sup>-</sup>配位子をもつ場合(Re-SCN)、CO生成の量子収率は0.3と、上述のRe-Clに比べて約2倍のCO<sub>2</sub>還元効率を示すが、単座配位子としてCN<sup>-</sup>配位子を用いた場合(Re-CN)は全くCO<sub>2</sub>還元能を示さない。

多くのCO<sub>2</sub>光還元触媒系は、図4に示したような2種(光増感剤+触媒)を共存させた系がほとんどであるのに対して、レニウム錯体は単一の金属錯体が同時に光増感機能と触媒機能を兼ね備えることができるという点で、ユニークな光触媒である。そのためその反応機構は興味を集め、数多くの研究が行われてきた(図6)。光触媒反応の初期過程は、レーザー分光法により明らかにされた。光吸収により生成したレニウム錯体の三重項MLCT励起状態は、還元剤から電子を受けとり一電子還元種[Re<sup>I</sup>(bpy<sup>-</sup>)(CO)<sub>3</sub>X]<sup>(n-1)+</sup>を生成する。この一電子還元種から単座配位子X<sup>-</sup>(もしくはX)が脱離し、そこにCO<sub>2</sub>が配位する。CO<sub>2</sub>還元能を決めるひとつの因子として、この単座配位子の脱離速度が重要であり、Re-CNの一電子還元種からCN<sup>-</sup>の脱離は全く起こらないため、Re-CNは光触媒能を示さない。配位子の脱離に伴い生じる配位不飽和な17電子種は

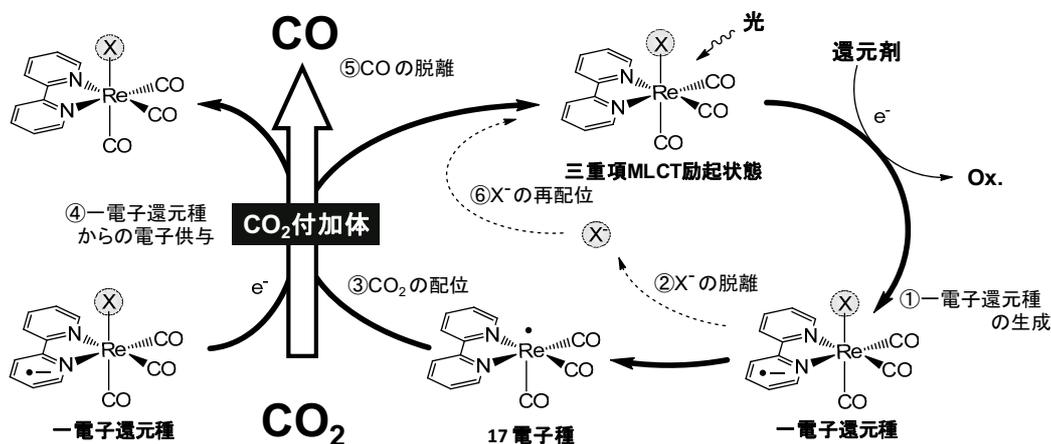


図6 レニウム単核錯体 (X=Cl, SCN) による CO<sub>2</sub> 還元光触媒反応の機構。

1つしか過剰な電子を有していないが、上述したように CO<sub>2</sub> を CO へと還元する反応には 2 電子が必要であるので、さらにもう 1 電子を供給する必要がある。この役割を、もう 1 分子の一電子還元種 [Re<sup>I</sup>(bpy<sup>-</sup>)(CO)<sub>3</sub>X]<sup>(n-1)+</sup> が担う。以上の素過程を経て生成する CO が脱離した後に、溶液中へと放出された単座配位子が錯体に再配位することでレニウム錯体は再生する。Re-SCN が高い光触媒能を示したのは、SCN<sup>-</sup>の脱離と、CO<sub>2</sub>還元後の再配位の効率がともによいためである。一方、Re-Cl の場合、Cl<sup>-</sup>の再配位の効率が低いため光触媒能がより低くなったと考えられる。

このような反応機構の解明により得られた情報を抽出することで、レニウム錯体を光触媒として用いた CO<sub>2</sub>還元反応の高効率化に向けた指針が以下のように得られた。

- 1) 還元剤が、錯体の励起状態を高効率に還元し一電子還元種を生成すること。
- 2) 一電子還元種から配位子がすばやく脱離して CO<sub>2</sub> と反応すること。
- 3) 生成した CO<sub>2</sub> 付加体を、もう 1 分子の一電子還元種が迅速に還元すること。
- 4) CO 生成後、レニウム中心への配位子の再配位が効率よく起こること。

条件 2) を満たすためには、一電子還元種は不安定であることが好ましいが、条件 3) を満たすためには一電子還元種は安定であることが好ましい。この「矛盾」を解決するために、われわれは、一電子還元種の光増感剤と触媒としての役割を分離するシステム、すなわち、それぞれの役割に適した 2 種類のレニウム錯体を混合した光触媒系を考案した (図 7)。触媒である *fac*-[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup> の一電子還元種は容易に単座配位子 CH<sub>3</sub>CN を脱離することができる。一方、光増感剤である *fac*-[Re{4,4'-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>bpy}(CO)<sub>3</sub>{P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}]<sup>+</sup> の一電子還元種は非常に安定

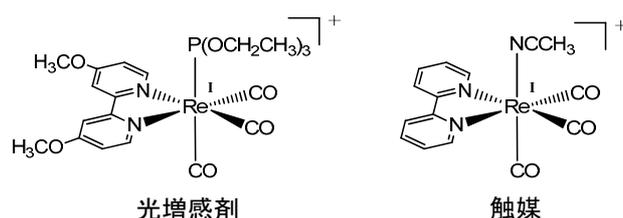


図7 世界最高効率で CO<sub>2</sub> を還元する均一系光触媒系。

であり、しかも強い還元力を有する。これらのレニウム錯体を 1:24 のモル比で混合した反応系は、CO<sub>2</sub> 還元の量子収率が 0.59 と、これまで報告された均一系光触媒で最高の値を示した<sup>12)</sup>。

## 5. 超分子型可視光駆動金属錯体光触媒

前述したようにレニウム錯体を光触媒として用いることで、高効率な CO<sub>2</sub> 還元を達成できる。しかし、光触媒として用いることのできるレニウム錯体は黄色をしており、450 nm より短波長の光しか利用できない。可視光利用の観点からは、400~550 nm の可視領域に強い吸収を有するルテニウム (II) トリスジイミン錯体を光増感剤として用いたほうが好ましい。しかし、これまで述べてきた光増感剤と触媒を混合させた光触媒系では、溶液中で生成した一電子還元種と触媒が衝突することで電子移動が進行しなければならない。光増感剤と触媒を化学結合により直接連結すれば、このプロセスをより高効率に起こすことが可能となり、その結果光触媒活性の向上が期待できる。この発想のもと、光増感剤と CO<sub>2</sub> 還元触媒を連結させることにより、1 分子で両者の機能を併せもった超分子型金属錯体光触媒の開発が行われてきた。しかし、そのほとんどは光触媒として機能しないか、単純な 2 種類の金属錯体の混合系より機能が低下したものであった。われわれは、さまざまな架橋配位子を用いて、ルテニウム (II) 錯体とレニウム

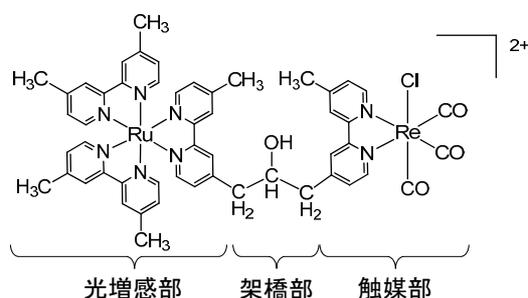


図8 可視光駆動が可能な超分子光触媒の分子構造。

(I) 錯体を結合した超分子を合成し、その光触媒特性を検討した。その結果、電子的な相互作用の弱いアルキル基で光増感剤と触媒部を架橋した超分子錯体が高い光触媒特性を示すことを見いだした(図8)<sup>9)</sup>。光反応により光増感部で汲み上げられた電子を高速に触媒部へ移動させるためには、両錯体を、共役した架橋配位子で結合させることが有利と考えられていたが、共役系の導入は、逆に光触媒特性を低下させてしまった。この原因は、共役系を用いることで触媒部の還元力が低下してしまうため、触媒上で進行するCO<sub>2</sub>還元反応の速度が低下したことにある。一方、図8に示したような単結合による共役の切断は、触媒部に強い還元力を与え、その結果CO<sub>2</sub>還元の量子収率は0.12と、2種類の単核錯体の混合系の0.062に比べても大幅に向上した。さらに、この分子設計に基づいて超分子錯体光触媒の性能向上を行った結果、量子収率0.21という高い効率でCO<sub>2</sub>をCOへと選択的に還元する光触媒の開発に成功した<sup>13)</sup>。

本稿では、半導体および金属錯体をそれぞれ活用したCO<sub>2</sub>還元光触媒に関する最近の成果について紹介した。これらの技術をより実用的な人工光合成システムへと発展させるためには、今後、水を電子源として利用すること、および可視光をさらに有効に利用できることが必要となる。半導体光触媒は、可視光を用いて水を酸化するものが報告されているが、それらの還元力は弱く、CO<sub>2</sub>を還元することは困難である。一方、金属錯体によるCO<sub>2</sub>還元光触媒は、可視領域を幅広く利用でき、高効率なCO<sub>2</sub>還元を達成できるが、酸化力が弱く、水を電子源とすることができない。現状では、水を電子源としたCO<sub>2</sub>還元と可視光の利用を両立した光触媒は存在しない。われわれはこの課題を解決する方法として、図3のZスキーム型光触媒系において、水の還元反応を駆動する半導体に替え、超分子金属錯体光触媒を導入する金属錯体-半導体ハイブリット型光触媒を考案している。これにより金属錯体のCO<sub>2</sub>還元能と半導体の水の光酸化能を兼ね備えた光触媒系が構築できる可

能性がある。

さらに、実用化を目指すためには、希少金属を使わず、安価で入手が容易な金属を用いた金属錯体や半導体光触媒の開発も必要となる。

これらは、いずれも困難を伴う挑戦的な研究課題であるが、人工光合成こそが地球温暖化、エネルギー・炭素資源の枯渇を一挙にかつ本質的に解決できる可能性のある手段であり、今後、大きく研究が進展することが期待される。

## 文 献

- 1) 石油連盟：今日の石油産業 2011 (石油連盟, 2011).
- 2) T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi and K. Honda: "Photoelectrocatalytic reduction of carbon-dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders," *Nature*, **277** (1979) 637-638.
- 3) T. Yui, A. Kan, C. Saitoh, K. Koike, T. Ibusuki and O. Ishitani: "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>," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3** (2011) 2594-2600.
- 4) S. Yanagida, M. Kanemoto, K. Ishihara, Y. Wada, T. Sakata and H. Mori: "Semiconductor photocatalysis. Part 22. Visible-light induced photoreduction of CO<sub>2</sub> with CdS nanocrystallites — Importance of the morphology and surface structures controlled through solvation by N, N-dimethylformamide," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70** (1997) 2063-2070.
- 5) K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe and H. Arakawa: "A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **148** (2002) 71-77.
- 6) T. Yui, Y. Tamaki, K. Sekizawa and O. Ishitani: "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>: From molecules to semiconductors," *Top. Curr. Chem.*, **303** (2011) 151-184.
- 7) N. Komatsuzaki, Y. Himeda, T. Hirose, H. Sugihara and K. Kasuga: "Synthesis and photochemical properties of ruthenium-cobalt ruthenium-nickel dinuclear complexes," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72** (1999) 725-731.
- 8) C. A. Craig, L. O. Spreer, J. W. Otvos and M. Calvin: "Photochemical reduction of carbon dioxide using nickel tetraazamacrocycles," *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 7957-7960.
- 9) B. Gholamkhash, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue and O. Ishitani: "Architecture of supramolecular metal complexes for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: Ruthenium-rhenium bi- and tetranuclear complexes," *Inorg. Chem.*, **44** (2005) 2326-2336.
- 10) H. Ishida, T. Terada, K. Tanaka and T. Tanaka: "Photochemical CO<sub>2</sub> reduction catalyzed by [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> using triethanolamine and 1-benzyl-1,4-dihydropyridinamide as an electron-donor," *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 905-911.
- 11) J. Hawecker, J.-M. Lehn and R. Ziessel: "Photochemical and electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon monoxide mediated by (2,2'-bipyridine)tricarbonylchlororhenium (I) and related complexes as homogeneous catalysts," *Helv. Chim. Acta*, **69** (1986) 1990-2012.
- 12) H. Takeda, K. Koike, H. Inoue and O. Ishitani: "Development of an efficient photocatalytic system for CO<sub>2</sub> reduction using rhenium (I) complexes based on mechanistic studies," *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 2023-2031.
- 13) S. Sato, K. Koike, H. Inoue and O. Ishitani: "Highly efficient supramolecular photocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction using visible light," *Photochem. Photobiol. Sci.*, **6** (2007) 454-461.

(2012年1月16日受理)