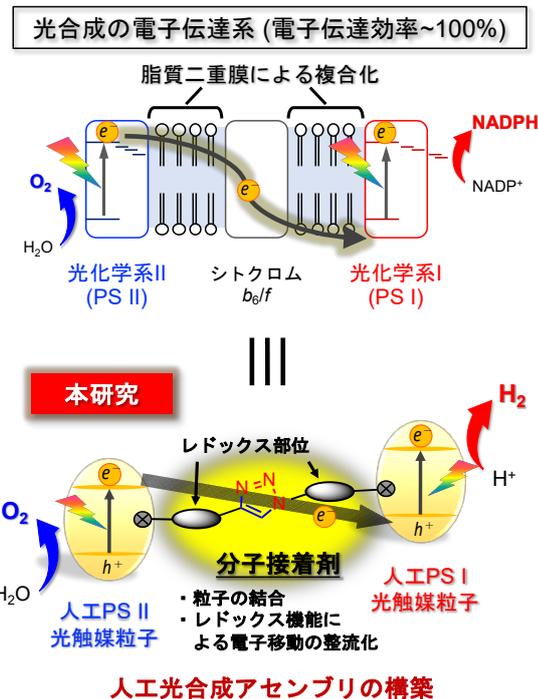


1. 氏名	中田 明伸
2. 所属機関	中央大学 理工学部応用化学科
3. 研究題目	分子導線により結合した複合体光触媒による高効率水分解

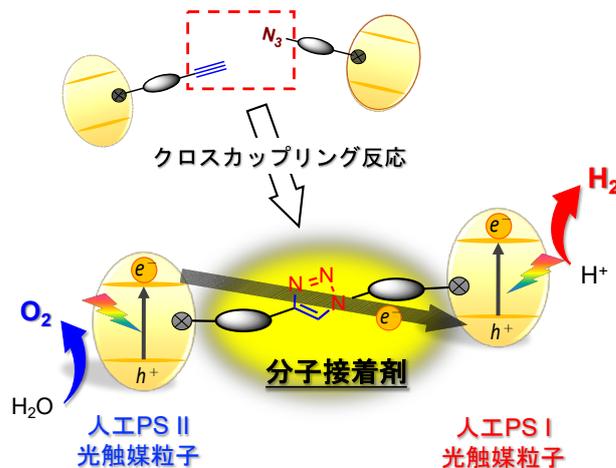
4. 研究の目的:

天然光合成では、PS IIとPS Iが脂質二重膜によって「結合」しており、その内部で複雑な酸化還元過程を介したエネルギーの傾斜を利用し、PS II → PS Iへの電子伝達が効率よく進行する。本研究では、電極化フリーで汎用的なZ-スキーム電子伝達系の効率化を目指し、異種光触媒の粒子を選択的に結合し、粒子間の電子伝達を機能する分子導線の開発を目的とした。異種光触媒粒子の選択的接合を実現するために、我々は官能基選択的なクロスカップリング反応であるクリック反応に着目した。金属酸化物粒子に吸着可能なホスホン酸基と、クリック反応を進行するアジド/アセチレン部位を有する2種類の分子を合成し、これらをそれぞれ修飾した2種の金属酸化物粒子の表面クリック反応による複合化を検討した。さらに後半では、酸化物粒子にRu(II)錯体を修飾した色素増感型光触媒粒子に対する粒子の複合化も検討した。



5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

人工水分解光触媒系において、2種の光触媒間の電子伝達の効率化を図り電気化学的なバイアス(エネルギーの傾斜)や高品位なp-n接合の形成が試みられているが、これらは外部エネルギーの投入や成膜によるコストアップのジレンマを抱えている。以上の背景から、人工系においてPS IおよびIIの役割を担う光触媒間の「電子伝達経路」を効果的に構築することが強く望まれている。本研究では、SC粒子の表面に修飾した「分子接着剤」の結合形成反応により望みのSC粒子のみをつなぎ合わせ、選択的な電子伝達を機能する手法を確立する。異種光触媒粒子の選択的接合を実現するために、我々は官能基選択的なクロスカップリング反応であるクリック反応に着目した。クリック反応の代表例であるフイスゲン反応では、少量の銅触媒を用いることでアジドとアセチレン分子が反応し、トリアゾール骨格として結合形成する。そこで、金属酸化物粒子に吸着可能なホスホン酸基と、クリック反応を進行するアジド/アセチレン部位を有する2種類の分子を合成し、これらをそれぞれ修飾した2種の金属酸化物粒子の表面クリック反応による複合化を検討した。さらに後半では、酸化物粒子にRu(II)錯体を修飾した色素増感型光触媒粒子に対する粒子の複合化も検討した。



6. 研究の成果と結論、今後の課題：

(1) 表面クリック反応による金属酸化物粒子の複合化

金属酸化物粒子に吸着可能なホスホン酸基と、クリック反応を進行するためのアジドあるいはアセチレン部位を有する2種類の分子(N_3-P 、 $\equiv P$)を合成し、得られた N_3-P および $\equiv P$ を TiO_2 に吸着させることで分子修飾を行った。 N_3-P/TiO_2 と $\equiv P/TiO_2$ のクリック反応を行なったところ、添加した銅(I)触媒量の増加に従って 2114 cm^{-1} のアジド由来の振動バンドが減少し、 1520 cm^{-1} のトリアゾール骨格の吸収が明確に観測された。これは、 TiO_2 表面に修飾した分子間においてクリック反応が進行し、 TiO_2 粒子を結合することが可能であることを明確に示す結果である。さらに、異種光触媒粒子の複合化も検討した。Rhをドーブした $SrTiO_3$ 粉末($SrTiO_3:Rh$)に $\equiv P$ を修飾し、 N_3-P/TiO_2 とのクリック反応を行い、得られた粉末を電子顕微鏡を用いて観察した。アジドやトリアゾールの用いた TiO_2 は50 nm程度の一次粒子を有するのに対し、 $SrTiO_3:Rh$ は数百 nmの粒径を持つ粒子であり、これらを混合した粉末のSEM像ではこれらがバラバラに混合された様子が観測された(図1a)。一方、クリック反応により得られた粉末のSEM像では、 $SrTiO_3:Rh$ の表面に TiO_2 粒子が複合化した様子が明確に観測され(図1b)、異種光触媒の結合が可能であることが示唆された。

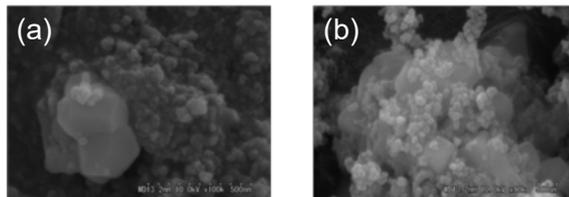


図 1

(2) Ru(II)錯体修飾 TiO_2 粒子の複合化

TiO_2 表面への吸着基としてピリジル基を有する3種のRu(II)錯体 RuX を合成した。 RuX を白金を担持した TiO_2 粉末に複合化した $RuX/Pt/TiO_2$ を用いて、トリエタノールアミン水溶液(10%)中、可視光($\lambda > 400\text{ nm}$)を照射すると水素が生成した(図2)。一方 RuX を修飾していない Pt/TiO_2 では一切 H_2 生成が観測されなかったことから、 RuX が可視光を吸収して生成した励起電子が TiO_2 の伝導帯へ注入され、 TiO_2 のPt上で水が還元されることで H_2 が生成したと考えられる。

上述のように可視光に応答して電子移動を進行し、 H_2 を生成する RuX/TiO_2 光触媒粒子をクリック反応で結合できれば、本研究の目的である光電子移動を機能する複合体光触媒が実現可能となる。そこで、 RuX/TiO_2 粉末に N_3-P を共修飾し、 $\equiv P/TiO_2$ とクリック反応を行った。反応前後のIRスペクトルを比較すると、いずれの場合もアジド由来の 2114 cm^{-1} の振動バンド強度が大幅に減少し、ごくわずかではあるが 1520 cm^{-1} が観測された一方、 $N_3-P/RuX/TiO_2$ と $\equiv P/TiO_2$ を物理混合した粉末ではこのような変化は確認されなかったことから、 RuX を修飾した光触媒粒子もクリック反応により複合化することが可能であることが示された。

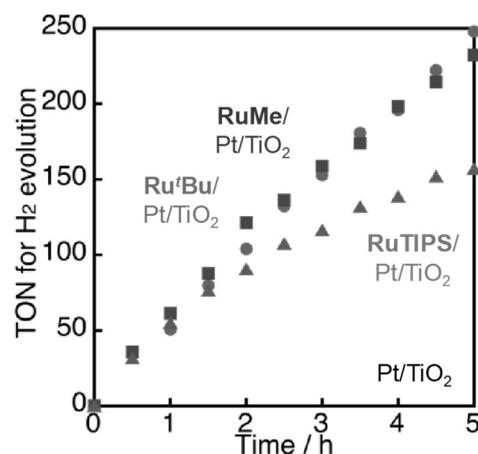


図 2

(3) 水分解系に適用するための半導体光触媒の開発

本手法で得られる複合体を水分解光触媒反応に適用するために、優れた可視光応答性を持つ光触媒材料を開発した。優れた可視光水分解特性を示す塩素原子を構造内に有する層状酸塩化物の開発、および有機骨格から形成される共有結合性有機構造体の材料設計を行い、可視光水素生成特性を制御可能であることを見出した。

7. 成果の価値

7.1 学術的価値:

本研究では、2種の異なる光触媒からなるZ-スキーム光触媒系の効率向上に向けて、異種光触媒を化学結合により複合化する手法を開発した。これまでも2種の光触媒を複合化する研究は報告があるが、その多くは加熱により粒子を接合する手法であるため、その接合には選択性がなく、光増感錯体のような熱に弱い機能性分子を修飾した光触媒の複合化は困難であった。それに対し本手法は、 TiO_2 と SrTiO_3 といった異種光触媒粒子の室温下における複合化も可能であり、 RuX を修飾した光触媒粒子の複合化も実証できた。本研究期間内では得られた複合体における光電子伝達挙動の検討と制御には至らなかったが、今後は表面に修飾した Ru(II) 錯体の光電子注入を観測することで異種光触媒粒子間の電子伝達挙動を解明し、制御指針を打ち立てる研究を推進する予定である。

7.2 社会的価値:

水素(H_2)社会の実現に向けて、再生可能エネルギーである太陽光をエネルギー源とした水分解による H_2 の製造・利用は、脱炭素化社会に向けたイノベーション戦略として位置づけられている。天然の光合成に倣った人工水分解光触媒系において、天然の光合成が巧みに引き起こしている高効率な電子移動機構をシンプルに模倣し、PS IおよびIIの役割を担う光触媒間の「電子伝達経路」を効果的に構築することが強く望まれている。本研究の成果は、光合成複合体のように酸化と還元を機能する反応中心を電子伝達モジュールで複合化する人工系構築に向けた第一歩であり、今後複合体間電子伝達の制御を進めることで高効率な人工光合成型反応の実現が期待できる。

7.3_研究成果:

「研究論文(査読付き)」

Identification of Prime Factors to Maximize the Photocatalytic Hydrogen Evolution of Covalent Organic Frameworks

Samrat Ghosh, **Akinobu Nakada**, Maximilian Springer, Takahiro Kawaguchi, Katsuaki Suzuki, Hironori Kaji, Igor Baburin, Agnieszka Kuc, Thomas Heine, Hajime Suzuki, Ryu Abe, Shu Seki

J. Am. Chem. Soc., **2020**, *142*, 9752–9762.

○Conduction-Band Control of Oxyhalides with a Triple Fluorite Layer for Visible-Light Photocatalysis

Akinobu Nakada, Daichi Kato, Ryky Nelson, Hikaru Takahira, Masayoshi Yabuuchi, Masanobu Higashi, Hajime Suzuki, Maria Kirsanova, Naoji Kakudou, Cedric Tassel, Takafumi Yamamoto, Craig M. Brown, Richard Dronskowski, Akinori Saeki, Artem Abakumov, Hiroshi Kageyama, Ryu Abe

J. Am. Chem. Soc., **2021**, *143*, 2491–2499.