

ニッポン放送賞

ナノシート積層構造体による人工光合成

～ナノ空間の精密設計によって光誘起電荷分離を操る技術の創成～

東京工業大学 理工学研究科 応用化学専攻
博士課程2年

岸本 史直

1. 緒言

太陽光エネルギーで駆動する光触媒を利用して水素を製造する、もしくは二酸化炭素を固定化する技術の確立を目指した挑戦が国内外で盛んに行われている。これらの化学反応はアップヒル反応であり、太陽光エネルギーを化学エネルギーとして貯蔵・利用するものであることから人工光合成系と呼ばれている。人工光合成に関する研究は、1972年の本田-藤嶋効果[1]の発見を契機に、爆発的に発展してきた。40年余りの期間をかけて近年ようやく、太陽光の主成分である可視光のエネルギーを使って、水の分解による水素と酸素の生成が達成された[2-5]。

我が国の経済産業省・資源エネルギー庁は水素エネルギー社会の実現を推進しているため、無尽蔵な太陽光エネルギーを利用して水素を製造する人工光合成技術の達成は急務である。学術論文ベースでは、人工光合成系の太陽エネルギー変換効率について我が国が世界最高記録[6,7]を維持し続けており、この分野を世界的に先導している。特に水を原料とした水素と酸素の製造に関する世界最高記録は、2016年に東京大学・堂免一成教授らのグループが報告した光触媒シートによるものであり、太陽エネルギー変換効率は1.1%に達した。しかしながら、水素をエネルギーとして流通させるための経済性を考慮すると変換効率10%を超える性能が要求されており、実用化に向けて未だ大きな挑戦の課題が残っている。

我々は、人工光合成技術の飛躍的進歩に向けて、天然の光合成の機構を踏まえた新たなアプローチを提案してきた。天然の光合成系では、光アンテナと電子伝達物質の精密配置が可能にするベクトル的な光誘起電子移動が達成されている(図1)。光アンテナとなる光化学系I(P700)およびII(P680)は、チラコイド膜中で一定の距離に配置されており、これらの間に順序良くフェオフィチンなどの電子伝達物質が配置されている。この電子伝達物質が、光励起状態のP680*から、P700への電子移動過程を媒介し、P680とP700の間で電荷分離状態

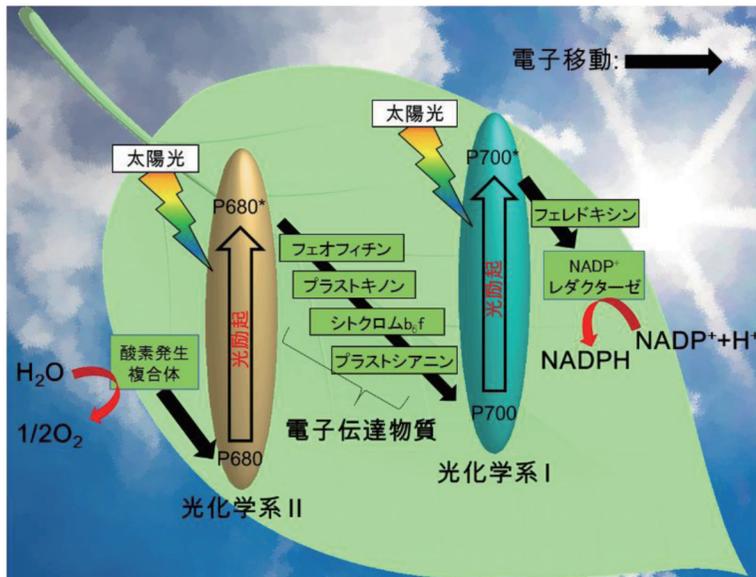


図1 天然の光合成における光誘起電子移動

を生じる。この電子移動機構は Z-Scheme と呼ばれており、二段階の光励起と電子伝達によって大きなエネルギーを獲得できる。天然の光合成系から学ぶならば、光アンテナと電子伝達物質の精密配置によってベクトル的な光誘起電子移動系を構築することが、高効率な人工光合成系への一つの方針となる。

先述の世界最高記録を樹立した堂免らの成果も含め、報告されている大半の人工光合成系の光誘起電荷分離のメカニズムは Z-Scheme 電子移動によるものである。これらの報告では、水素発生用の半導体光触媒粉末と酸素発生用の半導体光触媒粉末をそのまま水中に懸濁、もしくはフィルム状に成型して水中に含浸して可視光を照射し、水を分解して水素と酸素を生成する(図2)。これらの光触媒系は簡便に作り出せるが乱雑さを含んでおり、規則的な精密配置構造を基盤とする天然の光合成と根本的に異なる。反応系中で起こる光誘起電子移動はベクトル的ではなく、複雑で制御不能な多方向の光誘起電子移動が起こっている。結果としては水素と酸素が生成できているものの、そこで起こる全ての光誘起電子移動は到底理解されておらず、特に、反応を阻害する逆方向の電子移動についての議論は僅少である。本質的な技術確立に向かって研究が進んでいるとは言い難く、いわば現象論的な研究である。

本研究では、ベクトル的な Z-Scheme 光誘起電子移動を可能にする精密構造体を創出し、そのナノ空間で起こる多方向の電子移動ダイナミクスを詳細に解明することで、これまでの潮流とは異なる方針で人工光合成研究に挑戦する。精密構造体の設計にあたり、高い二次元異方性を有する半導体ナノシートに着目した。チオール基を修飾したチタン酸ナノシートとアルケン基を修飾したタングステン酸ナノシートのチオール-エンクリック反応によって創り出

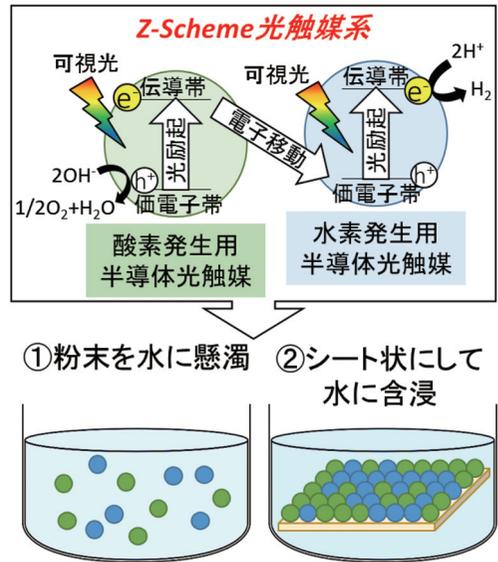


図2 従来の Z-Scheme 電子移動による光触媒系

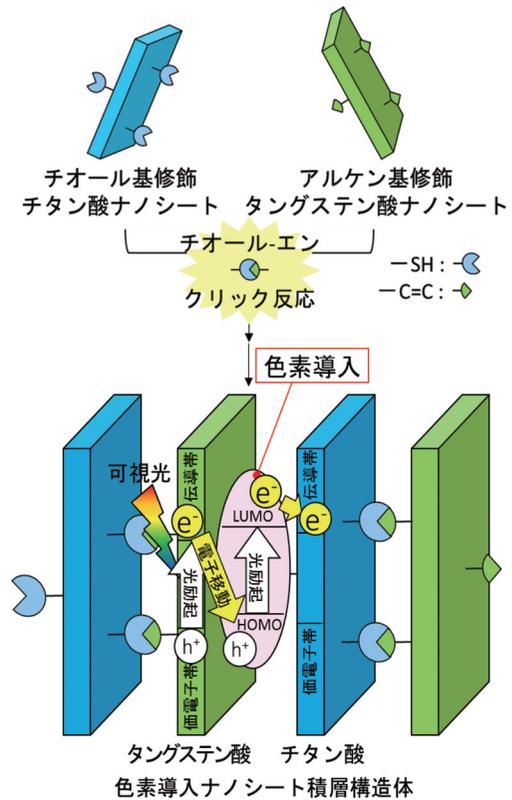


図3 本研究で設計する色素導入ナノシート積層構造体中での Z-Scheme 光誘起電子移動

せる積層構造体[8]の層間に色素分子を導入する(図3)。この構造体中では、可視光照射によるタングステン酸と色素の光励起により、タングステン酸からチタン酸への色素を介したベクトル的な Z-Scheme 光誘起電子移動が達成できる。

本論文の第2章では、ベクトル的な Z-Scheme 光誘起電子移動に対して最も大きな壁となる、熱力学的に進行しやすいチタン酸伝導帯からタングステン酸伝導帯への電子移動のダイナミクスを明らかにする[9-13]。その知見をもとに、ナノシート積層構造体の精密設計に対する基本指針を示す。第3章では、目指す Z-Scheme 電子移動のうち、困難なステップであるタングステン酸から色素への電子移動を実証し、ナノシート積層構造体による人工光合成の実現可能性を主張する[14]。続く第4章では、ナノシート積層構造体を光触媒として利用した水素製造について現在までに得られている成果[15]を述べ、将来展望へと結ぶ。

2. ナノシート積層構造体の伝導帯間電子移動のダイナミクス制御

本章では、ナノシート積層構造体中で起こるチタン酸伝導帯からタングステン酸伝導帯への電子移動反応のダイナミクスを解明することを目的とする。この伝導帯間の電子移動過程を抑制することが図3に示す Z-scheme 光誘起電子移動を達成する上で必要不可欠である。チタン酸ナノシートとタングステン酸ナノシートを十分に離せばこの電子移動過程を抑制することができるが、離しすぎると色素を導入したときの Z-Scheme 電子移動も起こりにくくなってしまいます。そのため、伝導帯間の電子移動のダイナミクスを明らかにし、最適なナノ構造体の設計指針を立てることが必要である。

伝導帯間の電子移動のみを取り出して検証するために、色素を導入する前のナノシート積層構造体に紫外光を照射した。チタン酸ナノシートの紫外光励起によって、チタン酸伝導帯からタングステン酸伝導帯への電子移動反応が起こる(図4)。この電子移動反応は、層間の有機物をトンネル層とする外圏型の電子移動過程である。外圏型電子移動反応の速度定数 k_{et} は、以下のマカスの理論式で表される[16,17]。(本論文で扱うパラメーターをわかりやすくするために簡略化した。)

$$k_{et} = A \exp\left(\frac{-(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda RT} - \beta r\right) \quad (1)$$

ここで、 A 、 β 、 R は定数、 ΔG は電子移動に伴う自由エネルギー変化、 λ は系の再配置エネルギー、 T は温度、 r は電子移動距離である。この式からも、電子移動距離 r を大きくすれば電子移動反応の速度定数 k_{et} は小さくなることが明確である。本章では、式(1)がナノシート積層構造体の伝導帯間の電子移動に適用可能かを実証し、ナノシート同士をどれだけ

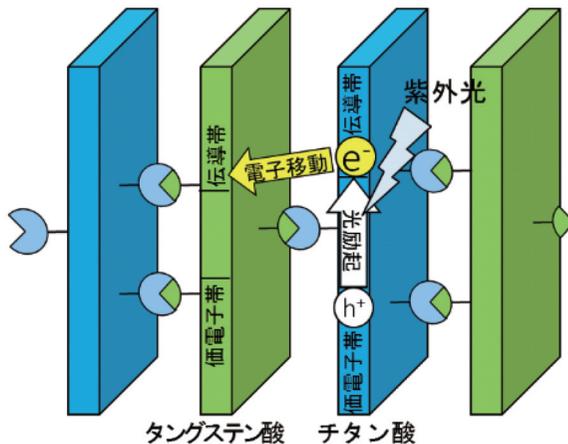


図4 紫外光で誘起されるナノシート積層構造体中の伝導帯間での電子移動

離せばよいかを導く。ここで、より一般化した結論を導くために、チタン酸ナノシートとタングステン酸ナノシートの組み合わせのナノシート積層構造体だけでなく、チタン酸ナノシートをよりバンドギャップの大きなタンタル酸ナノシート、バンドギャップの小さなニオブ酸ナノシートと置き換えて実証を試みた。

ナノシート積層構造体の合成は、層状チタン酸塩、層状タンタル酸塩、層状ニオブ酸塩および層状タングステン酸塩を出発物質とした(図5)。オクチルアンモニウムの層間導入によって層状化合物の層間を疎水化し、シランカップリング剤を用いて層状チタン酸、層状タンタル酸塩、層状ニオブ酸塩の層間にチオール基を、層状タングステン酸塩の層間にアルケン基をそれぞれ固定化した。それぞれの層状化合物をN、N-ジメチルホルムアミド中に分散して超音波処理を行うことで、ナノシート分散液を得た。2種のナノシートが等面積になるように分散液を混合し、ラジカル開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルを加えることでチオールエンクリック反応を進行させ、ナノシート積層構造体を得た。層間に導入したシランカップリング剤の炭素数を6、11、14、19と変化させることで、隣り合うナノシート間の距離を0.43nmから1.64nmの範囲で制御した。これらの距離は、粉末X線回折パターンから求めることができる。

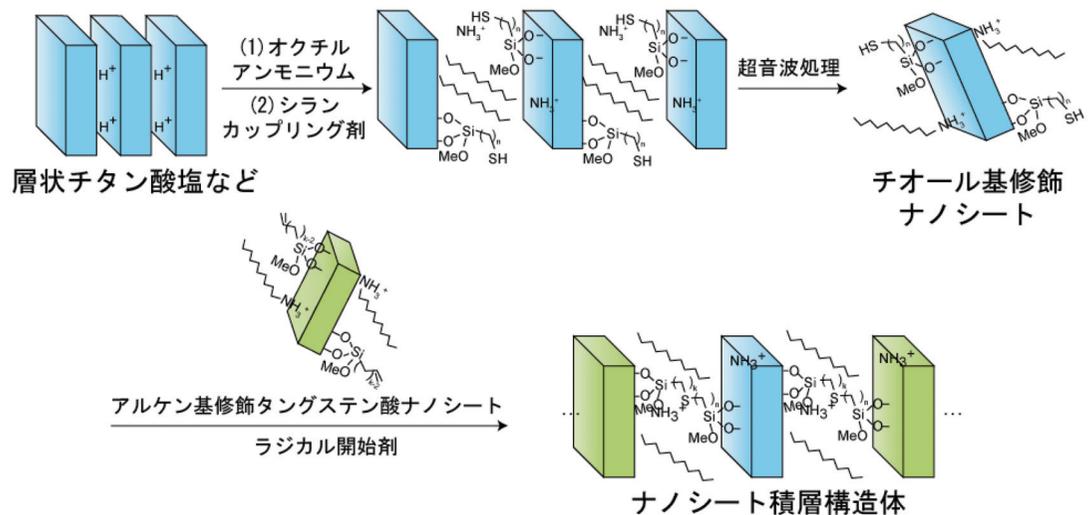


図5 ナノシート積層構造体の詳細な合成スキーム[13]

得られたナノシート積層構造体中に紫外光を照射することで起こるナノシート間の伝導帯間の電子移動を、タングステン酸伝導帯に蓄積される電子の近赤外吸収[18]を利用して定量的に評価した。積層構造体の粉末に対して、タングステン酸のみが吸収する波長405nmの単色光を5min間照射し、1minごとに試料の近赤外領域の拡散反射スペクトルを測定した。その後、波長260nmと波長405nmの単色光を同時に5min間照射し、1minごとに拡散反射スペクトルを測定した。図6(a)には、代表的にタンタル酸とタングステン酸の積層構造体の拡散反射スペクトルの変化を示す。光照射に伴って波長500~1500nmでの吸収が増大した。この吸収の増大は、タングステン酸の伝導帯への電子の蓄積によるものである。

この時の波長1000nmにおける Kubelka-Munk(K-M) 値の変化を図6(b)に示す。ここで、

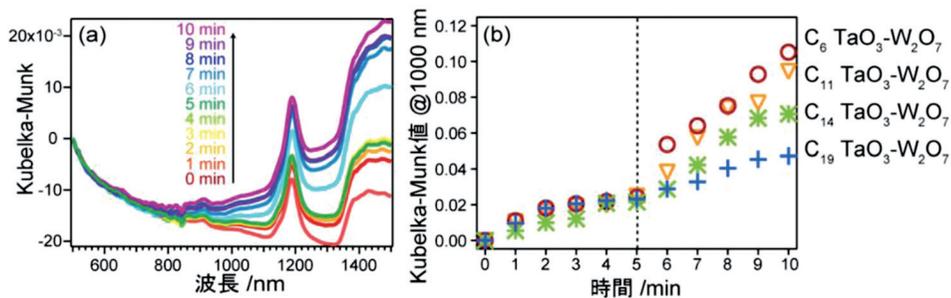


図6 (a) タングステン酸伝導帯電子の近赤外吸収 (b) K-M 値の時間変化[13]

$C_xTaO_3-W_2O_7$ は、炭素鎖の数が x のシランカップリング剤でクリック反応したタンタル酸とタングステン酸の積層構造体を示す。 x の値が大きいほど、ナノシート間の距離が大きい。最初の5min 間の K-M 値の増大は、波長405nm の光によって引き起こされるタングステン酸の光励起による伝導帯電子量の増大に帰属できる。その後の5min 間では、波長1000nm における K-M 値の時間プロットの傾きは増大し、波長260nm の光によって励起したタンタル酸の伝導帯からタングステン酸伝導帯への光誘起電子移動反応が起こっているがわかる。このプロットの傾きは、層間距離の狭い積層構造体ほど大きく、より早くタングステン酸伝導帯に電子が蓄積されていくことを示す。つまり、層間距離が狭いほど光誘起電子移動反応が効率的に起こると結論できる。チタン酸についても同様の結果を得ることができた[11]。5~10min における K-M 値の時間変化の傾きは電子移動速度と比例関係を持つ。K-M 値の時間変化の傾きを縦軸に、ナノシート間の距離の自然指数を横軸としてプロットしたところ、直線関係を得ることができた(図7)。この結果から、ナノシートの伝導帯間の電子移動反応のダイナミクスは式(1)で理解できるという結論を導くことができる。更には、ナノシート積層構造体への色素導入によって Z-Scheme 電子移動系を構築にあたり、チタン酸とタングステン酸の伝導帯間で進行する逆電子移動を抑制するにはナノシート間の距離を1.31nm 以上とすればよい、という基本指針を示すことができる。

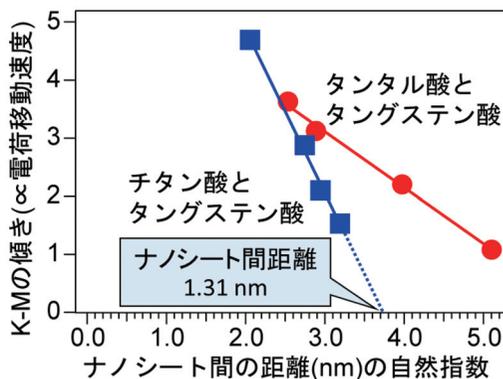


図7 電子移動速度とナノシート間距離の関係[11]

ニオブ酸ナノシートとタングステン酸ナノシートの積層構造体では、タングステン酸の伝導帯に電子を蓄積させることができなかつた。これは、積層構造体中でのナノシート間の電子的な相互作用によるものではないかと予想した。この相互作用は、Z-scheme 電子移動系の構築に向けて極めて致命的であるため、試料粉体の拡散反射スペクトルによって解明を試みた。ナノシート間距離が0.63、0.53、0.52、0.43nm の4種のニオブ酸-タングステン酸積層構造体と、前駆体である層状ニオブ酸および層状タングステン酸の拡散反射スペクトルを

図8(a)に示す。ニオブ酸-タングステン酸積層構造体の拡散反射吸収スペクトルは二つのピークを持つ。波長260~263nmのピークは、原料の層状ニオブ酸の吸収ピークと重なることから、ニオブ酸ナノシートのバンドギャップ遷移に帰属できる。このピークは層間の有機鎖の炭素鎖長を変化させても変化しなかった。一方で、波長277~319nmのピークはタングステン酸のバンドギャップ遷移に帰属でき、このピークはナノシート間の距離が近づくにつれて短波長シフトした。一方で、タンタル酸とタングステン酸の積層構造体の拡散反射吸収スペクトルには、ナノシート間距離に対応する変化が現れなかった。(図8(b))。

以上の結果から、我々は次のように考察した。ニオブ酸とタングステン酸の積層構造体では、ナノシート間の距離が極めて近く(<0.63nm)、ニオブ酸とタングステン酸の間での電子的な相互作用があり、光吸収特性が変化したと考えた。その相互作用の影響でニオブ酸とタングステン酸は独立の電子構造を持たず、伝導帯間の電子移動によるタングステン酸

の伝導帯電子の蓄積が起こらなかったと説明できる。一方で、十分なナノシート間距離(>1.06nm)を持つタンタル酸とタングステン酸の積層構造体では、相互作用が起こらないために独立した電子構造を保持しており、タングステン酸の伝導帯に電子を蓄積することができたといえる。ここで発見した相互作用は、既存の研究蓄積から説明することができず、本研究のようなナノ構造の光触媒を設計する上で極めて重要な先駆的知見である。しかしながら、そのメカニズムはまだ明らかでなく、現在、その解明に力を注いでいる。

3. 色素導入ナノシート積層構造体中での光誘起電子移動

色素導入ナノシート積層構造体で期待する Z-scheme 電子移動(図3)のうち、光励起状態の色素の LUMO レベルからチタン酸の伝導帯への電子移動は一般的な色素増感系(図9(a))であるために、容易に起こると予想される。色素増感についての研究蓄積は多く、可視光を吸収しない半導体光触媒を可視光照射下で駆動させる有力な手法である[19-21]。一方で、半導体の伝導帯から色素の HOMO レベルへの電子移動(図9(b))は、精密に設計された構造体での僅かな実証例しかない[22,23]。この系で期待する半導体から色素への電子移動は色素増感系と真逆であり、色素増感の機構で起こる色素から半導体への電子移動によって強く

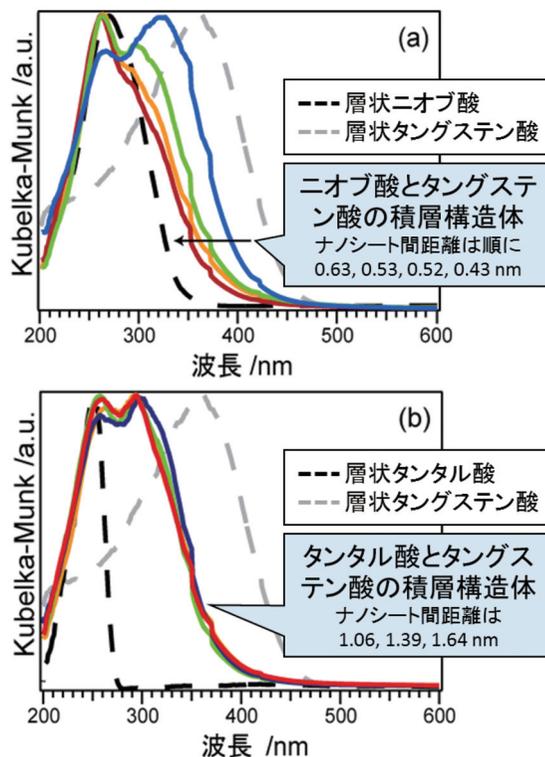


図8 積層構造体の拡散反射スペクトル (a)ニオブ酸とタングステン酸、(b)タンタル酸とタングステン酸[10]

阻害されるためである。つまり、色素導入ナノシート積層構造体中でのタングステン酸の伝導帯から色素の HOMO レベルへの電子移動は困難な過程であり、これを実証することで Z-Scheme 電子移動系の実現可能性を強く主張できる。

図5の方法で合成したナノシート積層構造体を、有機色素ローダミンBのエタノール溶液中に分散させることでローダミンBを層間導入した。ローダミンBはカチオン性であるため、層間のオクチルアンモニウムとのイオン交換反応がドライビングフォースとなって層間に導入される。

可視光によって起こる積層構造体中でのタングステン酸伝導帯から光励起状態のローダミンBの空の HOMO レベルへの電子移動反応を、第2章でも利用したタングステン酸の伝導帯電子の近赤外吸収[18]を利用して定量的に評価した。

図10(a)に、単色光照射下のローダミンB導入積層構造体の波長1500nmにおけるK-M値の時間変化を示す。ローダミンB導入積層構造体に対してタングステン酸のみが励起する波長400nmの光を照射すると、波長1500nmにおけるK-M値は連続的に増加した。この増加は、タングステン酸が光励起することによる伝導帯への電子の蓄積に帰属できる。その後、光を照射せずに暗室保存した場合と比較して、ローダミンBのみが光励起する波長570nmの単色光を照射した場合には、波長1500nmにおけるK-M値が大きく減少した。波長570nmの光照射によって引き起こされたK-M値の減少は、タングステン酸の伝導帯から光励起状態のローダミンBの空の HOMO レベルへの電子移動に帰属できる。K-M値が連続的に減少したことから、タングステン酸の伝導帯から光励起状態のローダミンBの空の HOMO レベルへの電子移動は、光励起状態のローダミンBの LUMO レベルからタングステン酸の伝導帯への電子移動(色素増感：図9(a))による阻害が起こっているとしても有利に進行すると結論できる。

観測されたK-M値の減少がローダミンBの光励起によって駆動する電子移動に帰属できることを強く主張するため、ローダミンBの光励起に関する作用スペクトルを測定した(図10(b))。この実験では、積層構造体への波長400nmの光照射によってタングステン酸の伝導帯に電子を蓄積したのち、波長450~650nmの光を照射してローダミンBを光励起させたときの、K-M値の減少を測定した。作用スペクトルはローダミンBの発光励起スペクトルと高い一致を示したため、図10(a)における5min以降のK-M値の減少がローダミンBの光励起によるタングステン酸の伝導帯電子の消費であることを強く支持する。

第3章では色素を導入した積層構造体中で Z-Scheme 電子移動系を構築する上で、困難と思われるタングステン酸からローダミンBへの電子移動過程を実証し、Z-Scheme 光触媒系

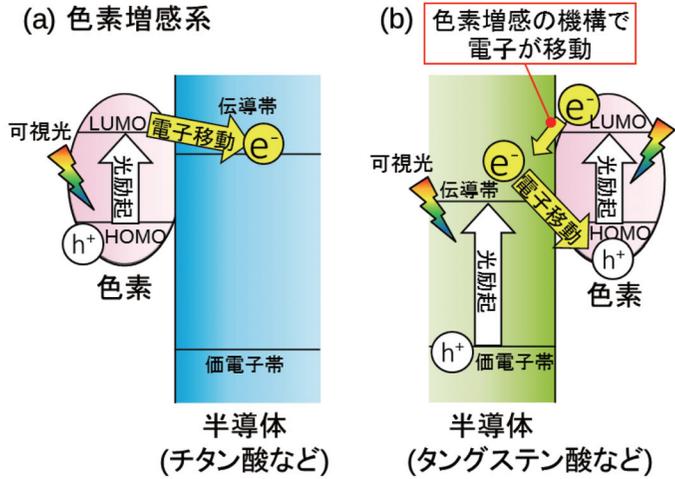


図9 色素-半導体間での電子移動 (a)一般的な色素増感系 (b)色素増感とは逆向きの半導体から色素への電子移動

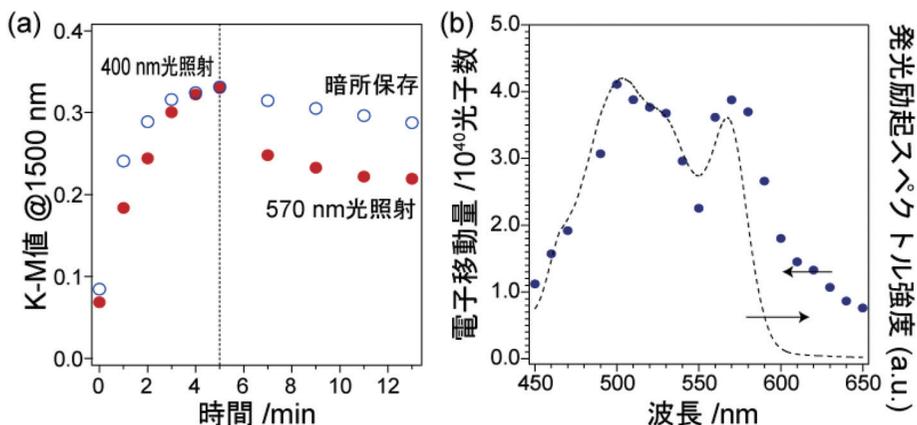


図10 (a)ローダミンB導入積層構造体のK-M値の時間変化プロット
(b)ローダミンBの光励起に関する作用スペクトル[14]

の実現可能性を示した。しかしながら、ローダミンBを導入した積層構造体のナノシート間距離は0.94nmであり、第2章で求めたチタン酸とタンゲステン酸の伝導帯間の逆電子移動を抑制するのに必要なナノシート間距離(1.31nm)の条件を満たせなかった。これは、ローダミンB分子のサイズが小さいために、層間を十分に押し広げられないためである。後の第4章では、より大きな分子であるRu(bpy)₃を層間に導入して、この問題を解決する。

4. 金属錯体の場所選択的な固定化によって達成される光誘起水素発生

本章では、ここまでで得られた知見を基に設計したナノシート積層構造体の水素製造に関する光触媒能評価を目的とする。嵩高いRu(bpy)₃を層間に導入することでナノシート間距離を1.46nmにすることができ、第2章で示したチタン酸とタンゲステン酸の伝導帯間の電子移動を抑制するための基本指針を満たすことができた。Z-Scheme電子移動によってチタン酸の伝導帯に到達した電子を利用した水素発生反応を目指すにあたり、チタン酸ナノシートの縁辺にPt(terpy)助触媒を固定化した(図11)。

積層構造体粉末を純水に分散し、可視光照射(波長>420nm)下での水素発生を実証した(図12)。Ru(bpy)₃導入積層構造体は、Ru(bpy)₃導入Pt(terpy)修飾層状チタン酸などと比較して高い水素発生光触媒能を示した。この結果は、積層構造体中でのZ-Scheme電子移動によってチタン酸の伝導帯に高電位な電子が生成し、この電子が水を還元して水素生成したことを強く支持する結果である。

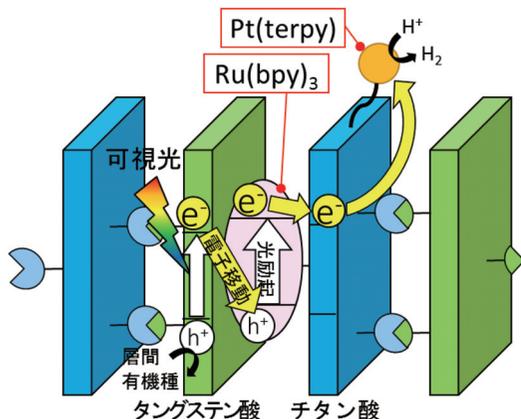


図11 金属錯体を場所選択的に固定化したナノシート積層構造体中の電子移動

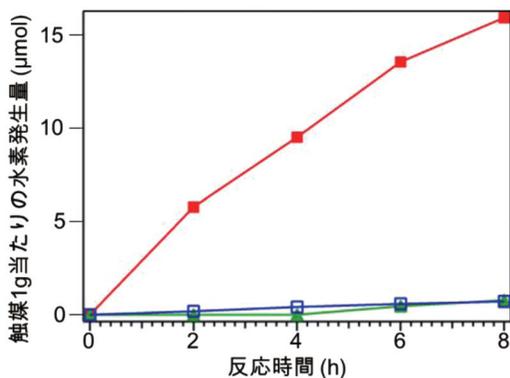


図12 光触媒による水素生成反応；赤 = Ru(bpy)₃ 導入 Pt(terpy) 修飾積層構造体、青 = Ru(bpy)₃ 導入 Pt(terpy) 修飾層状チタン酸、緑 = Pt(terpy) 修飾層状チタン酸[15]

5. 結言と将来展望

本論文では、精密設計されたナノシート積層構造体を利用することで、期待する Z-Scheme 電子移動と、それを阻害する逆方向の電子移動過程のダイナミクスを高度に制御することのできる光触媒系が構築できることを実証した。現在、第4章で示した Ru 錯体と Pt 錯体を場所選択的に固定化したナノシート積層構造体中で起こると予想されるすべての電子移動のダイナミクスを、時間分解分光法を駆使して解明することを目指しており、体系的な結果が出揃いつつある。これらの成果がすべてつながることで、ナノシート積層構造体で起こる光誘起電子移動のすべての素反応過程のダイナミクスを議論することができ、ナノ空間の精密設計による光触媒創出を体系化することができるだろう。更に将来的には、高い太陽エネルギー変換効率と簡便な触媒調整を両立する光触媒の創出を目指して、大量合成が可能な層状化合物を利用した精密構造の光触媒の創製を試みたい。

本研究を踏まえて、世界初の実用的な人工光合成システムを日本発で実現するためには、天然の光合成に学ぶような精密配列構造における本質的な研究蓄積を行い、より高度でインテリジェントな技術を作り上げることが必要であると主張する。

6. 謝辞

本研究の遂行にあたり、多くのご指導を賜りました東京工業大学物質理工学院の和田雄二教授、鈴木榮一准教授、信州大学環境・エネルギー材料科学研究所の望月大准教授、東京大学先端科学技術研究センターの米谷真人特任准教授に深く感謝致します。本研究の一部は日本学術振興会特別研究員奨励費 (No.15J08370) の助成を受けました。

7. 参考文献

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, *238*, 37.
- [2] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature*, **2006**, *440*, 295.
- [3] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 253.
- [4] R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2010**, *11*, 179.
- [5] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 2655.
- [6] Q. Wang, T. Hisatomi, Q. Jia, H. Tokudome, M. Zhong, C. Wang, Z. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Li, I. D. Sharp, A. Kudo, T. Yamada, K. Domen, *Nat. Mater.*, **2016**, *15*, 611.
- [7] G. Sahara, O. Ishitani, *Inorg. chem.*, **2015**, *54*, 5096.
- [8] D. Mochizuki, K. Kumagai, M. M. Maitani, Y. Wada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 5452.
- [9] D. Mochizuki, K. Kumagai, M. M. Maitani, E. Suzuki, Y. Wada, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 22968.
- [10] F. Kishimoto, T. Ano, D. Mochizuki, T. Terauchi, M. M. Maitani, E. Suzuki, Y. Wada, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 73830.
- [11] T. Ano, F. Kishimoto, D. Mochizuki, S. Tsubaki, M. M. Maitani, E. Suzuki, Y. Wada, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1111.
- [12] 望月大、岸本史直、和田雄二、ゼオライト学会誌、**2016**, *33*, 4.
- [13] 岸本史直、阿野大史、望月大、和田雄二、月刊ケミカルエンジニアリング、**2016**, *61*, 11.
- [14] F. Kishimoto, D. Mochizuki, K. Kumagai, M. M. Maitani, E. Suzuki, Y. Wada. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 872.
- [15] 岸本史直、望月大、椿俊太郎、鈴木榮一、和田雄二、触媒、**2017**, *59*, 32.
- [16] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1972**, *811*, 265.
- [17] R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 111.
- [18] D. Zhao, C. Chen, C. Yu, W. Ma, J. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 13160.
- [19] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature*, **1979**, *277*, 637.
- [20] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, *353*, 737.
- [21] M. Ni, M. K. Leung, D. Y. Leung, K. Sumathy, *Renewable Sustainable Energ. Rev.*, **2007**, *11*, 401.
- [22] H. Hagiwara, T. Inoue, K. Kaneko, T. Ishihara, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 12862.
- [23] A. Nakada, T. Nakashima, K. Sekizawa, K. Maeda, O. Ishitani, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 4364.

