

植物に習う太陽光エネルギー変換システム

北海道大学大学院工学研究院*

石田 洋平

1. はじめに

植物・光合成微生物が約 27 億年以上の時間をかけて地球上の二酸化炭素 (CO_2) を光合成により固定してきた結果としての化石資源を人類は産業革命以降、極めて短期間に自身の活動の為にエネルギー源として、いわば「食いつぶし型」の消費を続けている。このような状況で CO_2 を排出しない新エネルギーの創出は、人類の存続を賭けた最優先課題と言っても過言ではない。地球に降り注ぐ太陽光エネルギーを電気エネルギーと共に化学エネルギー（物質）として貯蔵し、必要な時に必要な量のエネルギーを取り出せる新エネルギー系、人工光合成系を構築することが求められている。

2. 人工光合成の課題

地球上における理想的な「物質変換及びエネルギー変換システム」である植物の営む光合成は水分子から電子を取り出し二酸化炭素 (CO_2) に移動させ炭化水素として固定する反応である。人工光合成については 1980 年代から研究が進められてきた。

過去 30 年の人工光合成研究では、光合成反応の素過程の化学再現を中心に研究が進んできた。 CO_2 を有用物質へと変換する人工光合成系の検討が数多くなされたが、多くは紫外光にしか活性を持たない TiO_2 や $\text{bulk-C}_3\text{N}_4$ を分子触媒と連結しているため、可視光域を利用できず、水分子の酸化も達成されていない。要素技術としても、例えばメソポーラスシリカ等を用いた優れた「光捕集材料」が報告されているが、色素は共有結合で強固に固定化されており 1 分子の損傷に伴い集めた光エネルギーが失活してしまう、物質変換系との連結ができない、などの問題点を改善できなかった。各要素技術に関して優れた報告が多数なされているにも関わらず、これまでの研究は「剛直な反応場・分子系」に依存していることからシステム全体を構築できていないという状況である。近年ではシステムとして一連の流れを共役させるには、タンパク質が担っている柔軟性と規則度をあわせ持つ化学反応場が必要であることがわかってきた。

人工光合成研究の課題は、タンパク質のような高度な反応場環境を制御することにある。その解決のためには精緻な色素集合体構造を再現すると共に、複雑な光化学反応過程（電子、光エネルギーの流れ）を再現し、それらの要素技術を組織化する必要がある。

3. 研究の目的

本研究では、申請者独自の静電的な化学反応場を利用した分子集合体の精密制御手法を基に、太陽光を用いて水と CO_2 を原料として石油に類似したエネルギー・化学原料資源となりうる化学物質を合成する人工光合成系の構築を最終目標とし、天然光合成のように水

*2023. 12 月より九州大学大学院総合理工学研究院に所属

分子を酸化して得られた電子を CO_2 還元等に応用し太陽光エネルギーを化学エネルギーとして保存する光エネルギー変換系を構築することを目的とした（図 1）。

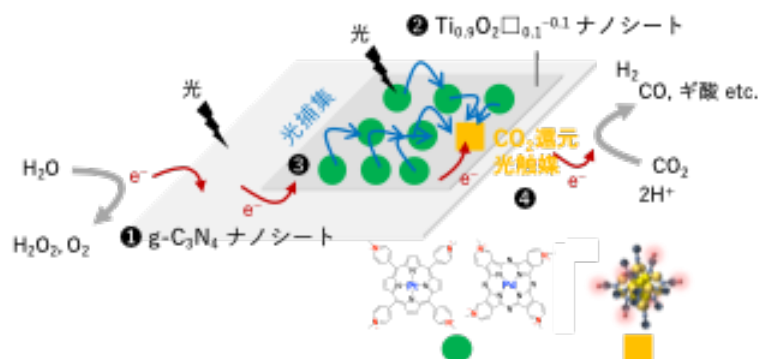


図 1. 本研究で目指す人工光合成システム

具体的には、①水の酸化により分子状酸素や過酸化水素を生成し電子を取り出す半導体光触媒系（グラフェン状カーボンナイトライド： $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ）、②取り出した電子を高効率に運ぶと同時に多重静電相互作用により分子配列構造を制御可能な半導体系（チタニアナノシート： $\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2\Box_{0.1}^{-0.1}$ ）、③水酸化系から電子を受け取る時間間隔との整合を保ち二酸化炭素還元系の光吸収を向上させる光捕集系、④ CO_2 還元系（分子性金属クラスター）、を独立に構築し、かつ連結させることで、水分子から電子を取り出し CO_2 還元系に利用する人工光合成系を構築することを目指した。

4. 研究内容及び考察

本研究の具体的内容及び結果についての考察は、以下の通りである。

① $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の合成と水分解光触媒反応

C_3N_4 は優れた水分解光触媒特性、特に水分子の光酸化反応による O_2 生成特性を示す。シアヌル酸、メラミン、2,4-ジアミノ-6-フェニル-1,3,5-トリアジンを原料に、それらの混合比率を変え超分子複合体を形成した後に窒素雰囲気下、 550°C で 4 時間、昇温速度 3°C min^{-1} で熱分解反応させた。主に FT-IR と XRD により構造解析し、FT-IR では CN 複素環の典型的な伸縮モードに対応する $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ とヘプタジンユニットに対応する 800 cm^{-1} 付近にピークが確認された。XRD パターンは典型的な C_3N_4 骨格と同様のパターンを示し、 C_3N_4 構造が形成されていることを確認した。当初の計画通り、吸収スペクトル測定から可視光域にまで吸収波長が拡張されていた。

② チタニアナノシートの合成と分子集合体の形成

参考に酸素欠損量が制御されたレピドクロサイト型チタニアナノシート（以下、 $\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2\Box_{0.1}^{-0.1}$ ）を合成した。 $\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2\Box_{0.1}^{-0.1}$ の酸素欠損位置はアニオン電荷を生じるため、このナノシート分散溶液に対しカチオン性の色素を多重静電相互作用により吸着させ、分子集合体制御へ応用した。本組成のナノシート表面は約 1.2 nm の間隔でアニオン電荷を有するが、同じ電荷密度の粘土鉱物無機ナノシートへの分子配列構造と光化学反応系の制御に

成功している。色素としては、購入した 4 価カチオン性のポルフィリン錯体を用いた。チタニアナノシート上でポルフィリン担持量を変えたときの Lambert-Beer プロットを図 2 に示す。ポルフィリン担持量が増加するにつれて、466 nm のピークが増加し、その後、422 nm のピークが増加することがわかった。最大吸着波長 ($\lambda_{\max}$) が 422nm と 465nm の種はそれぞれバルク水溶液中のポルフィリンと $\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2\Box_{0.1}^{-0.1}$ 表面上のポルフィリンに対応する。ポルフィリンの長波長シフトはナノシート表面での構造の平坦化によって引き起こされることが明らかになっている。Lambert-Beer プロットからポルフィリンの最大吸着率はナノシートのカチオン交換容量 (CEC) に対して約 95%であり、非常に高密度な分子集合体が形成可能であることがわかった。この条件下でポルフィリン分子間距離は約 2.1 ~ 2.3 nm と決定され、これらの結果は、予想通り $\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2\Box_{0.1}^{-0.1}$ が色素分子を配列させる反応場として機能することを示唆しており、規則的な分子集合構造が光捕集系などの本研究への応用に有用であることが明らかとなった。

③ 分子集合体構造電子顕微鏡観察

また、分子集合体構造の電子顕微鏡観察を行った。ナノシートの水分散液と、Pt (PtTMPyP) と Pd (PdTMPyP) が配位した 2 種類のテトラキス (1-メチルピリジニウム-4-イル) ポルフィリンを 1 : 1 (mol/mol) の割合で混合して調製した (Pt+PdTMPyP)。図 2 は、PtTMPyP-、PdTMPyP-、および Pt+PdTMPyP-粘土集合体について、加速電圧 80kV、入射電流 ~ 30 pA ($\sim 3.5 \times 10^1 \text{ e}^- / \text{\AA}^2$) で ADF-STEM 観察を行った結果を示す。試料はカーボン膜の細孔に水平に堆積していた (図 2a)。PtTMPyP-および PdTMPyP-粘土の高倍率 ADF-STEM 画像 (図 2b、c) には、Pt および Pd マーカーに対応する明所と粘土鉱物ナノシートの周期的コントラストが見られた。

2 種の色素を混合した試料を観察すると (図 2d)、2 種類の異なる強度の輝点が観察された。ヒストグラムから得られた分類によると、図 2e に示すように、PtTMPyP (赤) と PdTMPyP (青) のよく混ざった分布が初めて原子スケールで可視化された。画像のどの領域でも、例えば $6 \times 6 \text{ nm}^2$ 、約 15 分子を含む Pt : Pd の比率が約 1 : 1 で観察され、2 種分子が相分離することなくよく混ざった分布であった。一般に色素は固体表面で偏析しやすいが、多重静電相互作用による強いホスト-ゲスト相互作用により、均一な空間分布が観察されたと考えられる。図 2f-h は、図 2e の白枠領域の 1 回目から 3 回目までの連続した ADF-STEM イメージングを示す。マーカーの凝集、移動、脱落がなく、安定した観察が繰り返しのスキャンが可能であった。図 2i-j は、図 2f の黄色い枠で囲まれた領域で示された輝点の各組み合わせの代表的な強度プロファイルを示す。粘土鉱物ナノシートのコントラストを差し引いた Pt と Pd の強度は、それぞれ図 2i で 7.8×10^4 と 3.7×10^4 、図 2j で 7.0×10^4 と 3.9×10^4 であり、シミュレーションで得られた強度比の 2 とほぼ一致した。なお、明るいスポットと暗いスポットのコントラストは、繰り返しスキャンしても明らかな変化が見られないことから、得られたコントラストはマーカーの原子番号に起因し、分子運動による点滅などの疑似効果にはよらないことが分かる。したがって、原子番号が十分に異なる Pt ($Z = 78$) と Pd ($Z = 46$) の金属原子マーカーと ADF コントラストを組み合わせることで、ADF-STEM による空間分子分布の同時イメージングが可能であることを初めて示した。

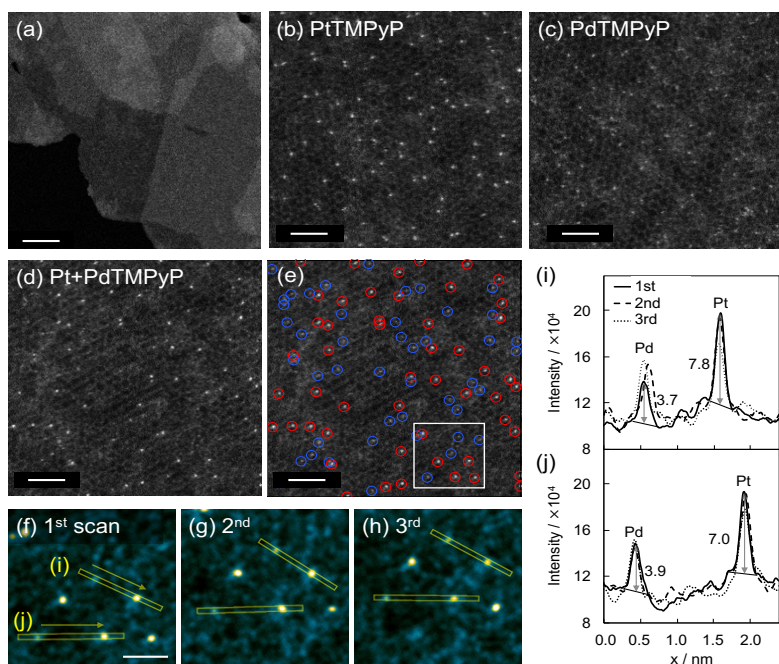


図3. 分子性Au₂₅クラスター (Au₂₅(4-PyET)₉(4-PyET-CH₃)₉) の新規合成とESI質量分析による評価

5. まとめ

本研究は、天然光合成のように水分子を酸化して得られた電子を CO_2 還元反応に利用し太陽光エネルギーを化学エネルギーとして保存する光エネルギー変換系を確立することを目指して実施した。①～④において無機ナノシートが色素分子を配列させる反応場として機能することが明らかとなり、 CO_2 還元系に使用する分子性金属クラスターの合成に成功した。これらは、光合成反応のエッセンスを再現できたことを意味する。

今後は①～④を連結させ、水の光酸化で得られた電子を運び二酸化炭素還元系に利用する人工光合成の全体系を構築する。その後、天然の光合成反応が有する量子効率（およそ 1%）を凌駕する性能を達成するべく各要素材料、それらの連結手法の最適化を実施する。

論文発表

・ Ishida, Y. "Atomic-Scale Imaging of Clay Mineral Nanosheets and their Supramolecular Complexes through Electron Microscopy: A Supramolecular Chemist's Perspective" *Langmuir* 2024,40, 6065–6076., doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03779.

・ Lee, D.; Ishida, Y.; Yonezawa, T. "Unexpected Reactivity of Cationic-to-Cationic Thiolate Ligand-Exchange Reaction on Au_{25} Clusters" *Langmuir* 2023, 39, 8435–8440.

講演等

・ Yohei Ishida "Manipulation of Precise Molecular Arrangements and Their Functions on Two-dimensional Coulombic Fields" 日本化学会第 104 回春季年会 アジア国際セッション、2024 年 3 月（招待講演）

・ Yohei Ishida "Manipulation of Precise Molecular Arrangements and Photochemical Processes on Inorganic Surfaces" Hokkaido University-NTHU Bilateral Symposium、2023 年 7 月（招待講演）

・ Yohei Ishida "From Physi-synthesis of Fluorescent Noble Metal Cluster Aggregates to Chemo-synthesis of Molecular Gold Clusters with Atomic Precision"、2023 International Conference on Advanced Nano-Micro Materials、札幌 2023 年 5 月（招待講演）

・ 石田洋平「多重静電相互作用によるナノ構造制御と機能性」、ナノ学会第 21 回大会、札幌 2023 年 5 月（招待講演）

・ イドロンフン・石田洋平・米澤徹「 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_9(\text{SR}^+)_9$ クラスターのカチオン性リガンド交換反応における特異な反応性」、化学系学協会北海道支部 2023 年冬季研究発表会、2023 年 1 月

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。