

研究報告書

「(研究課題名)」

研究タイプ: 通常型

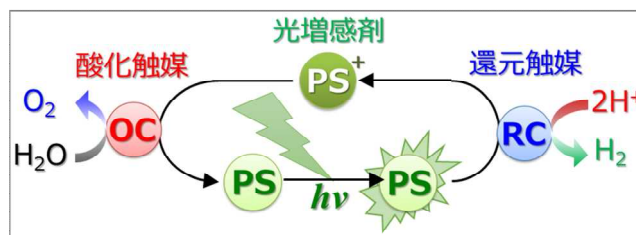
研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 小林 厚志

1. 研究のねらい

現代の地球温暖化問題やエネルギー資源の枯渇問題を解決しつつ、社会を持続的に発展させるためには、太陽光などの再生可能エネルギーを簡便に利用可能な二次エネルギーへと高効率に変換するシステムが必要不可欠である。太陽光エネルギーは半永久的な利用が可能であり、最も有望なエネルギー源だが、エネルギー密度が低いため、効率的に光を捕集し、電気や燃料などの二次エネルギーに変換するシステムが強く求められている。太陽光を化学エネルギーに変換する理想的なシステムが植物の「光合成」であり、希薄な太陽光を効率的に捕集する光アンテナ、水を分解し水素イオンと電子を取り出す酸化触媒、取り出した電子と水素イオンを活用して二酸化炭素からエネルギー源となる糖を創り出す還元触媒、の3つを非常に巧妙に組み上げ、ひとつの大きな光触媒として機能させている。しかし、これまでに植物の光合成に匹敵する光-化学エネルギー変換システム、いわゆる「人工光合成」を実用化できるレベルで構築できた例はほとんど無い。

本プロジェクトは、右に示す人工光合成プロセスに必要な3機能、すなわち「光増感」、「酸化触媒」、「還元触媒」を如何に合理的かつ低コストプロセスで統合していくか?に焦点を絞って、研究を展開した。その背景には、人工光合成に必須とされる3機能を、互いに相殺することなく、高効率に光触媒系として機能させるためには、どのように統合するべきなのかという構築原理が未だ不明瞭であり、これを突破しなければ、たとえ各機能を高効率化しても実用化への道筋が描けないという問題がある。また本研究では、3機能が接合する相界面を分子レベルで詳細に検討するべく、それぞれの3機能を分子レベルで「モジュール化」し、それらを様々な化学結合や分子間相互作用を用いて各モジュールを「統合」し、各機能を評価する戦略を採用した。この戦略によって、分子レベルでの機能解析が詳細に検討可能になるだけでなく、分子本来が有する自己組織化能を駆使することで人工光合成システムの構築に要するエネルギーやコストの軽減にもつながると期待される。



2. 研究成果

(1) 概要

本研究は、太陽光エネルギーの高効率利用の観点から、水の光分解反応を駆動させる光触媒における電荷分離過程、および触媒部へのキャリアー供給過程の高効率化に資する相界面の創出を目的に、「光増感部」「酸化触媒」「還元触媒」という必須3機能を分子レベルでモジュール化し、様々な相互作用を駆使して統合して光触媒を構築する手法を用いた。具体的な検討項目として、課題 A) 光電荷分離とプロトン伝導を担う光増感多孔質材料の創出、B) 光触媒能構築に向けた触媒分子ドーピング法の開発、の2課題に集中的に取り組んできた。

課題 A では、従来の分子性光増感剤の弱点である耐久性の問題を、配位結合による固定化で克服しつつ、ナノ細孔に由来する分子フィルタリング効果により阻害分子を排除できるという狙いから、光触媒能構築における母体として多孔性光増感配位高分子の構築を目指した。その結果、細孔径を 0.4 から 1.2 nm の範囲で制御することに成功し、より長波長側の領域まで光吸収できることを明らかにした。また、プロトン伝導性を有する多孔性材料であることも実証し、相対湿度とプロトン伝導性を発光波長によって評価できる、珍しい機能創出にも成功した。一方、光増感効率は、分子性光増感剤と比較すると低下しており、細孔径の拡大や結晶子サイズの縮小など、さらなる改善が必要である。

課題 B では、多孔性光増感配位高分子に対して、触媒分子を組み込む事で、光触媒能を獲得させるべく検証を行った。光増感配位高分子を構成する光増感分子と非常に似た構造を有する触媒分子の場合には、配位高分子反応中にドーピングすることで、ほぼ任意の割合で、取り込ませることが可能であることを実証した。一方、触媒分子の構造が光増感分子と異なる場合にはドーピング量は著しく低下するが、配位官能基を増やすことにより、改善できることも明らかとした。しかし、配位高分子内に取り込まれた触媒分子が、活性を維持しているのか？については未確認であり、より詳細な検討が必要である。

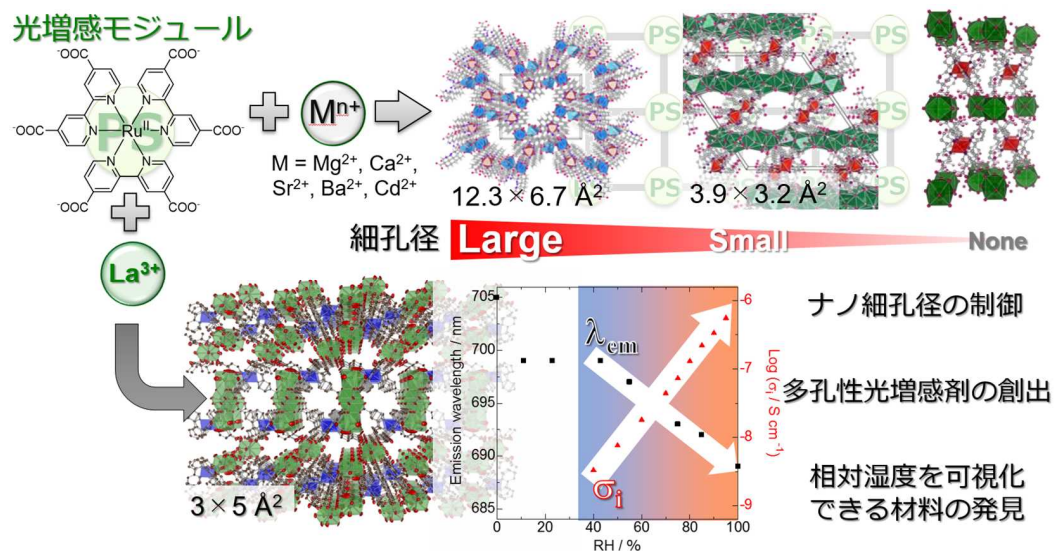
以上の結果から、光触媒系構築に向けた自己組織化反応として、配位高分子化反応を利用した基礎技術は確立できたといえる。一方、電子-正孔対の分離効率や触媒部への輸送効率を向上させ得るか？はさらなる検証と、反応効率向上を志向した細孔径の拡大やナノサイズ化の対策が必要である。

(2) 詳細

研究テーマ A「光電荷分離とプロトン伝導を担う光増感多孔性材料の創出」

人工光合成プロセスにおいて、太陽光エネルギーを受容する光増感部は光エネルギーを他の二次エネルギーへと変換する第一段階(光電荷分離過程)を担っているため、非常に重要である。すなわち、光増感部には、光エネルギーを受容するのみならず、励起されて生じた電子-正孔対を分離して、電子を還元触媒へ、正孔を酸化触媒へと、運ぶ役割も果たさなければならない。また、水の分解反応($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$)を考えた場合、水の酸化反応($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)によって生じるプロトン如何に水素イオンの還元反応場($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)へ移動させるか？というプロトン移動についても考慮する必要がある。そこで本研究では、可視光増感剤として知られるトリスビピリジンルテニウム(II)錯体に対し、金属イオンへの配位

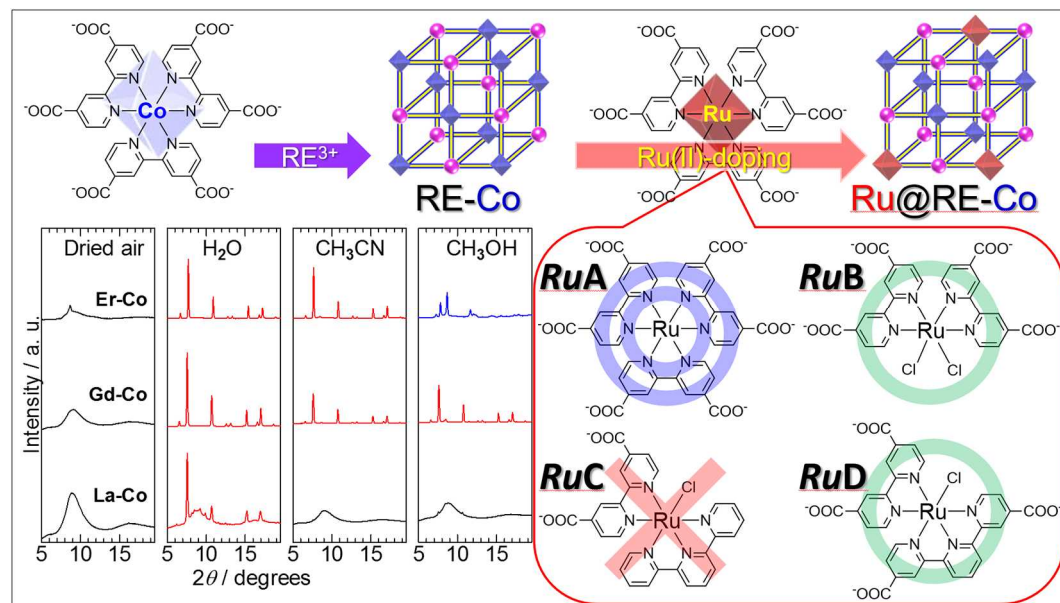
可能な有機官能基を付与することで光増感モジュール化し、種々の金属イオンとの配位高分子化反応により多孔質材料へと集積化できれば、プロトン伝導性(透過性)を有する光増感配位高分子が開発できると期待し、詳細に検討を行った。その結果、トリスビピリジンルテニウム(II)錯体の発光特性を維持しながら、配位官能基の位置や配位高分子化金属イオンに依存して、直径 1 nm を超える大きな細孔を有するものから、4 Å 程度の小さな細孔を有するものまで、幅広く制御可能であることを明らかとした(下図上段参照、原著論文1)。また、配位高分子化金属イオンに La^{3+} イオンを用いた場合、形成される細孔は 4 Å 程度と小さいものの、細孔内に水酸化物イオンが存在し、高湿度雰囲気下において $5.5 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ のプロトン伝導性を示すことも見出した。興味深いことに、 La^{3+} イオンを用いた配位高分子は相対湿度に応じて、プロトン伝導度のみならず、ルテニウム(II)錯体が示す発光波長も変化することがわかり、この材料を活用すればプロトン伝導度や相対湿度を発光波長によって「可視化」できる新しい可能性も見出した(下図下段参照、原著論文4)。一方、光増感効率という観点では、配位高分子化によってより可視光吸収帯が低エネルギー側へ拡大しており、太陽光エネルギーの有効利用という意味では利点になり得たが、増感効率自体は分子性光増感剤よりも低下しており、細孔径の拡大や結晶子サイズの縮小化などのさらなる対策が必要と考えられる。



研究テーマ B「光触媒能構築に向けた触媒分子ドーピング法の開発」

光増感部で生じた電子-正孔対を分離し、水の分解反応に適応させるためには光増感部から各酸化、還元触媒へと高効率に正孔と電子をそれぞれ受け渡す必要があり、その高効率化には、光増感部と触媒部を如何に統合するべきか? という難問に直結している。これまでの膨大な研究を顧みれば、光増感分子と触媒分子を共有結合で結合した超分子デバイスや、バルク半導体に金属触媒ナノ粒子を担持させたものなど、多様な統合手法が幅広く検討されているものの、様々な問題に直面している。そこで本研究では、光増感部と触媒部の新たな統合手法として、光増感多孔質材料へ触媒分子を分子レベルでドーピングし、細孔壁面へ固定化することで、多孔質チャネル内部で光触媒反応を駆動できないかと考え、詳細に検討を行った。多孔質内部で光触媒反応を実現できれば、細孔内部へ侵入できる分子を大きさによって分別でき、光触媒反応に悪影響を与える分子を取り除く効果や、多孔質壁に固定化

されることによって光増感分子や触媒分子の耐久性が向上する可能性が期待できる。詳細に検討した結果、光増感配位高分子を構成する光増感分子と触媒分子の構造がほぼ同一の場合には、反応基質となる水分子を取り込むナノ細孔を崩壊させることなく、ほぼ任意の割合で20%程度の濃度までドーピング可能であることがわかった。一方、触媒分子の構造が光増感分子と大きく異なってしまう場合には、そのドーピング量は大きく減少するが、配位高分子化に寄与できる配位官能基数を増やすことによって、ある程度改善できることも確認した(下図参照、発表論文3)。一方、多孔質チャンネル内部へ固定化した触媒分子が、分子レベルで触媒活性を示すために必要な構造を維持しているのか?については、現状では未解明であり、さらなる検討が必要と考えられる。



3. 今後の展開

光触媒能を3つの必須機能を有する各分子から低エネルギーコストで構築する一手法として、配位高分子化反応を有効であることを示した本研究結果を踏まえて、太陽光エネルギーの高効率利用に向けて、早急に解決すべき課題は、1) 電子-正孔対を高効率に分離する「光増感-触媒」界面の構築、2) 水の4電子酸化反応(酸素発生反応)を高効率に駆動可能な「正孔集積型」ナノ構造の構築、と考えられる。まず課題1については、配位高分子系における自由度の高い構造修飾を活かすことで対応可能と考えられる。例えば、結晶表面における単分子層修飾やコアシェル型構造の構築などは、すでに配位高分子系において報告されており、本研究で開発した光増感能を有する多孔性配位高分子系においても、電荷分離を促す分子層の修飾や、触媒相形成へ適応可能と期待される。一方、課題2の「正孔集積型」ナノ構造の構築には、配位高分子系の分子修飾のみならず、無機ナノ粒子などの酸化耐性に優れた材料の活用が求められる。すなわち、太陽光の光子密度は小さく、水の4電子酸化反応を駆動させるには、極めて酸化能力の高い正孔を如何に長寿命化しつつ触媒近傍へ蓄積するか?という難題を克服しなければならず、酸化されやすい有機分子系で対策を立てた場合、正孔が水を酸化する前にシステムの構成要素が酸化されてしまう懸念を払拭しきれない。最近の人工葉の開発などを考慮する

と、無機ナノ粒子表面における異方的電荷分離過程を利用して、水の還元系と酸化系を相分離して駆動させれば、正孔蓄積型ナノ構造の構築もできるのではないかと期待しており、本研究でも継続的に検討を進めて行きたい。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究の「自己組織化による人工光合成デバイスの構築」という目的から現状までの成果を評価すると、多孔性光増感材料の創出や触媒分子ドーピング法の開発など、各機能モジュールの統合手法の開発は着実に進めてきているものの、最重要課題である水の完全分解を駆動するシステム構築は未達成であり、物足りないと言わざるを得ない。しかし、本研究における種々の検討から、各機能モジュール間に形成される相界面を駆使して異方的な電荷分離が実現できれば、分子レベルから自己組織化を活用して統合するという低エネルギープロセスを用いても、水の完全分解できる光触媒構築は可能と見込んでおり、今後のさらなる展開に期待がかかる。このような光触媒能獲得に向けた各モジュールの統合手法に一定の方向性を見出したのも、粉末 X 線回折計、ガス・蒸気吸着量自動測定システムやガスクロマトグラフィーなど、研究費を効率的に投入して新規に取得した測定装置を駆使しつつ、実験補佐として多大な研究実行力を提供してくれた大学院生の献身的な努力があってこそその成果である。また本「エネルギー高効率利用と相界面」領域では、年 2 回の領域会議に加え、月例研究会が開催され、毎回のように非常に刺激的な議論がなされた。これら数多くの議論の場は、研究実施に必要な知識や技術の取得のみならず、精神的なタフネスの育成や支え合う仲間のつながりを形成する大きな一助となり、研究者としての資質に磨きをかける好適な場であったと思う。現状までに、太陽光エネルギーの高効率利用に向けた新しい光触媒システム構築を、実効的に検討できる研究体制を整えられたという意味では、本さがけ研究を展開してきた意義は十二分にあったと判断しており、今後の精力的な展開で着実に成果を出し、エネルギー高効率利用に資するブレイクスルーへとつなげていきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さがけ研究は、設計された構造を自己組織化により実現することで人工的な光合成デバイスの実現を目指す課題で、光吸収や水素発生過程に対する種々の知見を得ることができました。難しいテーマに打ち込んだことは評価しますが、残念ながら、酸素発生過程が研究途上であり、全体として人工光合成過程の実現には至っておらず、エネルギー高効率利用への寄与という観点では不十分な成果となりました。研究会・領域会議での議論には積極的に対応していました。今後は、さらに他の研究者との議論を積極的に取り込み、酸素発生過程を科学的に整理し、水分解に至る全過程を明らかにすること等を通じて、科学的に新しい概念の提案につながることを期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. A. Kobayashi, T. Ohba, E. Saitoh, Y. Suzuki, S. Noro, H.-C. Chang and M. Kato, Flexible Coordination Polymers Composed of Luminescent Ru(II)-Metalloligands: Importance of Position of Coordination Site in Metalloligands, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 2910–2921.
2. A. Kobayashi, A. Sugiyama, T. Ohba, Y. Suzuki, H.-C. Chang, and M. Kato, Synthesis and Vapor-adsorption Behavior of a Flexible Porous Coordination Polymer Built from a Bis(bipyridyl)-Cu(I) Metalloligand, *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 1070–1072.
3. A. Kobayashi, Y. Suzuki, T. Ohba, T. Ogawa, T. Matsumoto, S. Noro, H.-C. Chang, and M. Kato, Systematic Syntheses and Metalloligand-Doping of Flexible Porous Coordination Polymers Composed of a Co(III)-metalloligand, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 2522–2535.
4. A. Watanabe, A. Kobayashi, E. Saitoh, Y. Nagao, M. Yoshida, and M. Kato, Visualization of Ion-conductivity: Vapochromic Luminescence of an Ion-conductive Ru(II)-metalloligand-based Porous Coordination Polymer, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 11058–11060.
5. A. Kobayashi, S. Furugori, M. Yoshida, and M. Kato, Photocatalytic Water Oxidation Driven by Functionalized Ru(II) Photosensitizers: Effects of Molecular Charge and Immobilization of Molecular Photosensitizer, *Chem. Lett.*, **2016**, *in press*.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表歴 (国内学会発表:17 件、国際学会発表:9 件 2015 年 10 月 30 日現在)

- 1) A. Kobayashi, K. Sawaguchi, E. Saitoh, M. Yoshida, M. Kato, Photo-induced electron transfer reaction at the solid-liquid interface: the importance of surface of nanoparticle-based photosensitizers, *Pacificchem* 2015, 2015/12/15–20, Hawaii, U.S.A. (*Selected oral*)
- 2) A. Kobayashi, Syntheses of Flexible Porous Coordination Polymers Composed of Multifunctional Metalloligands, The 10th Hokkaido University-Nanjing University Joint Symposium, 2014/8/22–23, Sapporo, Japan. (*Invited*)
- 3) 小林 厚志, 光励起状態の高効率利用を指向した機能性金属錯体の構築とナノ構造制御, 第29回ライラックセミナー, 2013/6/15, 小樽市. (若手研究者特別講演)
- 4) A. Kobayashi, Combination of metal-complex luminophores and linkage isomerization toward new intelligent chromic materials, 日本化学会第93春季年会-アジア国際シンポジウム-, 2013/3/22, 立命館大学. (招待講演)

受賞歴

- 1) 北海道大学 研究総長賞奨励賞, 2015 年 3 月 11 日.
- 2) 日本化学会北海道支部 研究奨励賞, 2016 年 1 月 20 日

シンポジウム、研究会等主催企画

- 1) 第 1 回若手研究者育成シンポジウム「光化学の新たな展開」、2013 年 6 月 30 日、北海道大学、口頭講演 10 件、招待講演 1 件、参加者数: 約 30 名
- 2) 錯体化学若手の会夏の学校 2013、2031 年 8 月 9-11 日、NTT 北海道セミナーセンタ、口頭講演 10 件、ポスター講演 90 件、参加者数: 約 130 名
- 3) 錯体化学若手の会北海道支部勉強会 2013、2013 年 12 月 13 日、北海道大学、口頭講演 5 件、招待講演 1 件、参加者数: 約 50 名

6. その他関連の情報

(1) 新たに構築した研究ネットワーク: 相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載

相手先分類	相手先名称	形態	概要
その他	JAIST 長尾祐樹	共同研究	プロトン伝導度測定の実施

(2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

本領域では年2回の領域会議に加えて、月例研究会も開催され、年3～4回のペースで充実した議論の場が提供された。特に月例研究会は、発表時間20分に対して質疑時間が約40分と長く、データ詳細部の確認から研究の本質に鋭く迫る質問まで、様々な質問や提案を頂いた。特に橋本総括(現総括補佐)からは、研究のボトルネックはどこにあるのか？本質的に重要な研究を展開しているか？等、本研究を大局的に俯瞰した視点から数多くのご指摘、ご提案をいただき、本研究の進むべき方針の明確化に関して、多大なご指導をいただいたことは大変有益であった。研究初期段階は電荷分離過程に有効な構造構築に注力していたが、「水の光分解で最も困難な酸素発生側を駆動させる戦略を具現化しないかぎり、実際の触媒構築に有益な知見は得られない」という指摘をいただき、研究後期に光酸素発生系へ研究の主軸を移せたことは、本研究がエネルギー高効率利用に資するものになるかどうか？を左右する重要な岐路であったと考えている。また、「エネルギー高効率利用」を目的として様々な領域の研究者が一堂に会する本領域では、自身の視点では気がつかない材料の組み合わせや測定技術などを、様々な視点や考え方からご提案いただいたのも、研究を展開する上で心強い援助であったのは言うまでもなく、本研究に関してご助言いただいた皆様に心より感謝したい。

(3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

本さきがけ領域では、前述したとおり議論の機会が数多く提供され、様々な研究背景を有する

さきがけ研究者、経験豊かな領域アドバイザー、明確な方向性を示してくれる研究総括や総括補佐などから、様々なご指摘、ご提案を頂いた。その中でも研究総括から頂いた「研究の出口（最終目標）から見た研究戦略と、出口を見据えた研究戦略は全く異なる」という話は非常に衝撃的であった。すなわち、合成化学者は多くの場合自身が新規に合成した物質を用いて研究の方向性を定める「出口を見据えた戦略」を取るが、その戦略では多くの場合出口には辿りつけないことが多い。一方、「出口から見た研究戦略」では最終目標にたどり着くために必要な要素を明確化し、自身の開発した物質や測定手法だけではなく、既存の材料や手法を含めて、最適なものを選択して（ない場合はそれを新たに構築する）研究を実施するため、目標に対して極めて合理的にアプローチできる、というものである。現在進めている本研究のみならず、今後新しい研究を立ち上げる際にもぜひ活用していきたいと考えている。また研究戦略に必要な要素を明確化する際には「なぜ？」を少なくとも3回繰り返しなさい」という、一見当たり前であるが実施するのはなかなか難しい指摘も非常に有益であった。上述した2つのご指摘を含め、領域会議や研究会で頂いたこれらの助言がなければ、本研究が「エネルギー高効率利用」に資する研究へなれたか？は疑わしいと言わざるをえないと思っている。