

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
九州大学	准教授	石田 洋平

## 研究テーマ

太陽光エネルギーの化学固定を行う人工光合成系の構築

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

本研究では、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<sub>2</sub>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標とした(図1)。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ノリド: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、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: Ti<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>□<sub>0.1</sub><sup>-0.1</sup>)、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、④CO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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。

## 2. 研究成果および考察

① g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の合成と水分解光触媒反応

C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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<sub>2</sub>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-トリアジン为原料に、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℃で4時間、昇温速度3℃min<sup>-1</sup>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1200-1600cm<sup>-1</sup>とヘプタジユニットに対応する800cm<sup>-1</sup>付近にピークが確認された。XRDパターンは典型的なC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>骨格と同様のパターンを示し、C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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、Ti<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>□<sub>0.1</sub><sup>-0.1</sup>)を合成した。Ti<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>□<sub>0.1</sub><sup>-0.1</sup>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、分子集合理論へ応用した。本組成のナノシート表面は約1.2nm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1に示す。ポルフィリン担持量が増加するにつれて、466nmのピークが増加し、その後、422nmのピークが増加することがわかった。最大吸着波長(λ<sub>max</sub>)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Ti<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>□<sub>0.1</sub><sup>-0.1</sup>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2.1~2.3nmと決定され、これらの結果は、予想通りTi<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>□<sub>0.1</sub><sup>-0.1</sup>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1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 $\sim 30$  pA ( $\sim 3.5 \times 10^1 e^-/\text{\AA}^2$ ) 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 1a)。PtTMPyP- および PdTMPyP- 粘土の高倍率 ADF-STEM 画像 (図 1b、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 1d)、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 1e 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 1f-h は、図 1e 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 1i-j は、図 1f 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 1i で  $7.8 \times 10^4$  と  $3.7 \times 10^4$ 、図 1j で  $7.0 \times 10^4$  と  $3.9 \times 10^4$  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。

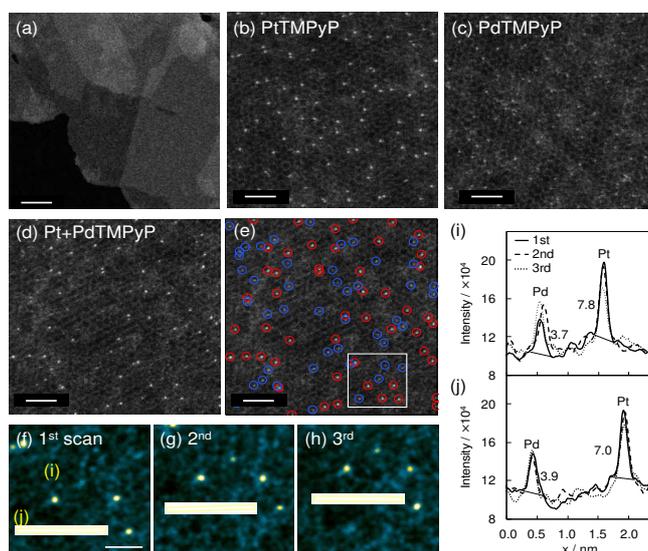


図 1. (a) ナノシートの低倍率像、(b) PtTMPyP-, (c) PdTMPyP-, (d) Pt+PdTMPyP-ナノシートの ADF-STEM 像。(e) は (d) 中の Pt と Pd マーカーの分布をそれぞれ赤と青の丸で示している。(f-h) 3 回繰り返しスキャンで得られた (e) の白枠領域の拡大像。(i、j) (f) の黄色枠の領域の 1 回目 (実線)、2 回目 (破線)、3 回目 (点線) の強度プロファイル。スケールバー: (a) は 50 nm、(b-e) は 2 nm、(f-h) は 1 nm。

#### ④ 分子性金属クラスターの合成と CO<sub>2</sub> 還元光触媒反

二酸化炭素還元系に使用するカチオン性電荷を有する分子性金属クラスターを独自の手法で合成した。まず、4-pyridineethanethiol (4-PyET) を用い金原子 25 個で構成される安定組成のクラスター化合物  $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]$  を合成した。4 得られたクラスターは、コア電荷 -1 の  $\text{Au}_{25}$  クラスターの特徴的な吸収スペクトル (400、450、560、670、780 nm) を示した。エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS, Negative-mode) 測定の結果、 $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]$  のピークのみを観測し、目的物の合成を確認した。次に、合成したクラスター表面のメンシュトキン反応 (ピリジル基のメチル化) により、表面のカチオン電荷数を段階的に制御した。 $\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}$  (1 mg、0.13  $\mu\text{mol}$ ) を DMF (1 mL) に溶解させ、メチル化剤として硫酸ジメチル (27  $\mu\text{L}$ 、240  $\mu\text{mol}$ ) を加え反応させた。ESI-MS 測定から、段階的な反応の進行が確認され、ほぼ半数の表面置換基がカチオン化されたクラスター:  $\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_9(4\text{-PyET-CH}_3)_9$  の新規合成に成功した (図 2)。

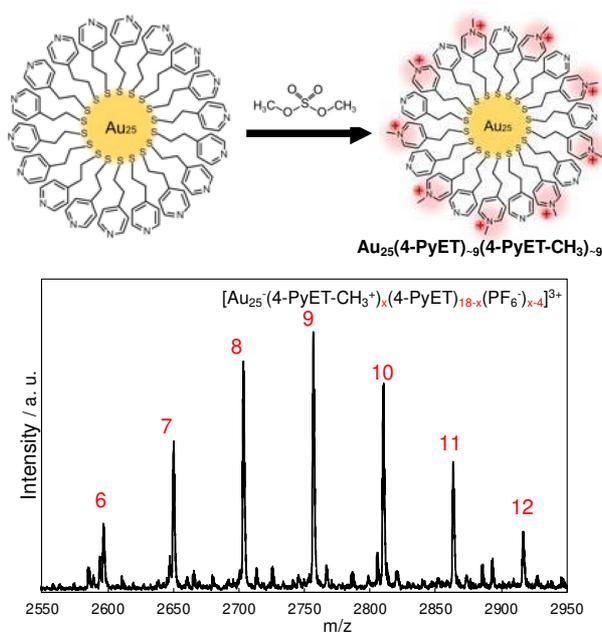


図2. 分子性Au<sub>25</sub>クラスター (Au<sub>25</sub>(4-PyET)<sub>9</sub>(4-PyET-CH<sub>3</sub>)<sub>9</sub>) の新規合成とESI質量分析による評価

### 3. 将来展望

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行う。

### 4. 研究発表

・Ishida, Y. "Atomic-Scale Imaging of Clay Mineral Nanosheets and their Supramolecular Complexes through Electron Microscopy: A Supramolecular Chemist's Perspective" 2024, in press, 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<sub>25</sub> Clusters" Langmuir 2023, 39, 8435-8440.

・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）

・イドンフン・石田洋平・米澤徹「Au<sub>25</sub>(SR)<sub>9</sub>(SR<sup>+</sup>)<sub>9</sub>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