

## 論文の内容の要旨

### 論文題目    **Development of Geo-Inspired Inorganic Nanoassemblies toward Artificial Photosynthesis**

(人工光合成に向けた地質学的着想に基づく無機分子集積体の設計と構築)

氏名    高嶋 敏宏

#### 1. 緒言

二酸化炭素を炭素源とみなし太陽光エネルギーを利用して有用物質を作り出す人工光合成は再生利用可能なエネルギー獲得手法の一つとして多くの注目を集めている。そのような目的の上で人工光合成材料は従来、無機半導体材料および超分子系材料を中心に盛んに研究が続けられている。しかしながら前者については光反応場の自在制御、後者については長期耐久性という観点でそれぞれ課題を抱えている。ゆえにこれらの問題を克服した真に新しい人工光合成システムの創生が求められる。

このような背景を基に本研究では反応場の自在制御および長期耐久性の両方を兼ね備えた新規人工光合成材料として無機分子を用いた光反応場を構築することを目的とした。その上でマンガン酸化物や硫化鉄など自然界に豊富に存在する材料からの多電子移動触媒の創生、および光吸収中心と酸化・還元反応中心を空間的に作り分けるための異種金属イオンの選択的集積に向け、地質学分野の知見から得た着想を基に研究を進めてきた。その結果、酸化マンガン表面での酸素発生反応の活性支配因子の発見および酸化マンガン系高活性酸素発生触媒の開発、そして海底鉱物表面への金属イオンの捕集選択性に発想を得たMn/Ce/W三種金属イオン集積体の構築に成功した。

#### 2. 海底金属硫化物鉱物表面での多電子移動反応の駆動<sup>1</sup>

海洋環境中では地殻からの還元エネルギーを源としてエネルギーの循環が繰り返されており、様々な酸化還元反応について鉱物表面が触媒として機能している可能性がある。本研究では、深海の熱水噴出口から採取された硫化鉄を主成分とするチムニー(Fig.1)が硫化物イオンの多電子酸化、酸素の多電子還元触媒としての機能を有することを明らかにした。



Fig.1 チムニー塊

従来、硫化鉄鉱物は二酸化炭素還元酵素や窒素固定酵素の活性中心と類似の結晶構造を有することが知られていたが、生物学的および鉱物学的な研究は広く行われてきた一方で電気伝導性や電気化学触媒特性については検討されてこなかった。しかし本研究で硫化鉄鉱物が多電子移動触媒として機能することを示したことは金属硫化物あるいは酸化物から多電子移動触媒を作り出すことが可能であり、人工光合成に向けて必要な酸素発生や二酸化炭素還

元のための高活性多電子移動触媒も貴金属を用いずに開発できる可能性を示している。

### 3. マンガン酸化物上における酸素発生反応の活性支配因子の特定<sup>2</sup>

酸化マンガン鉱物は自然界で唯一酸素発生中心として働くマンガンイオンの4核クラスターと類似の結晶構造を有しており、酸化マンガン鉱物が4核クラスターの起源となっている可能性がある。しかし、酸素発生に要する過電圧は4核クラスターでは160 mVであるのに対して酸化マンガンでは約600 mVと大きく異なる。(Fig.2)。そこで酸化マンガの上での酸素発生の活性を支配している因子を電気化学的および分光化学的手法を用いて検討し、高活性化に向けた材料設計の指針を検討した。

**[実験]** KMnO<sub>4</sub>水溶液をNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>水溶液へ加えて合成した酸化マンガンのコロイド溶液を200 °Cに加熱したFTO基板に散布し、500 °Cで2時間焼成することによりδ-MnO<sub>2</sub>の微粒子電極を作製した。電気化学測定は密閉された三極式一室型電気化学セルで行い、溶存酸素濃度および電極の吸収分光特性の測定にはそれぞれ蛍光消光式酸素センサーおよび拡散透過型吸収分光を用いて *in situ* で観測した。

**[結果および考察]** δ-MnO<sub>2</sub> 電極は電位印加時に Fig.3 のような波長 510 nm にピークを持つ吸収の増加と波長 680 nm 以上の吸収の減少を示すことが明らかとなった。吸光度変化の電位依存性から 510nm の吸収変化は酸素発生の前駆体に由来すると考えられ、プローブ実験からこの前駆体は電極表面に生成した Mn<sup>3+</sup>であることを見出した。さらに、酸化電流および波長 510nm の吸収の立ち上がり電位の pH 依存性(Fig.4)は、Mn<sup>3+</sup>が pH4 から 13 の範囲で酸素発生の前駆体として働いていることを示している。

一方で Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>を含むマンガンイオンの酸化還元挙動は pH によって大きく異なり、Mn<sup>3+</sup>の存在確率もそれに伴い変化することが知られている。すなわち、中性条件では Mn<sup>3+</sup>は不均化反応(2Mn<sup>3+</sup>→Mn<sup>2+</sup>+Mn<sup>4+</sup>)によりほとんど存在できないのに対して、塩基性条件では均等化反応(Mn<sup>2+</sup>+Mn<sup>4+</sup>→2Mn<sup>3+</sup>)によって安定に存在することが可能である。Fig.4 で立ち上がり電位が中性領域(pH4-8)と塩基性領域(pH9-13)で異なる pH 依存性を示したのは、不均化特性の影響で前駆体である Mn<sup>3+</sup>の生成過程が変化したことを反映している。したがって中性条件では Mn<sup>3+</sup>の不均化を抑制することで過電圧を減少できると考えられる。

### 4. マンガン酸化物を用いた高活性酸素発生触媒の開発<sup>3</sup>

前述の結果は光合成中心での光酸素発生を含めマンガン系触媒を用いた酸素発生反応において、その活性を決定する因子を明らかにした最初の報告である。この結果を踏まえ中

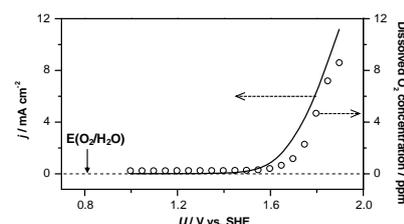


Fig.2 δ-MnO<sub>2</sub> 電極の分極曲線および酸素濃度プロット(pH6)

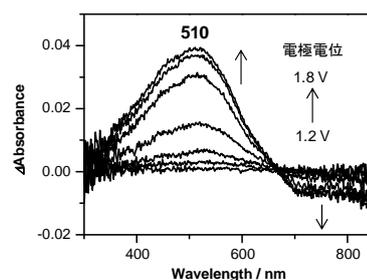


Fig.3 電位印加時のδ-MnO<sub>2</sub> 電極の吸収スペクトル変化 (1.1 Vを参照スペクトルとして使用)

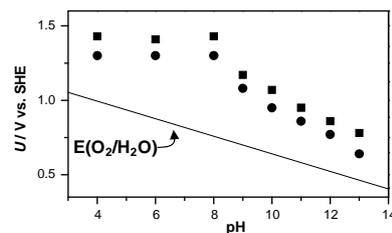


Fig.4 酸化電流(■)および波長510nm 吸収(●)の立ち上がり電位の pH 依存性

性条件で  $Mn^{3+}$  の不均化反応を抑制する材料を検討し、酸素発生触媒の活性向上を図った。

**[実験]** 上述の合成過程においてアミン系ポリマーの PAH (polyallylamine hydrochloride) を添加した酸化マンガンのコロイド溶液を合成し、窒素含有  $MnO_2$  電極を作製した。

**[結果および考察]** 吸収分光測定の結果から PAH の添加は  $Mn^{3+}$  の生成する電位を大幅に負にシフトさせることを明らかにした。さらに、酸素濃度測定の結果からは標準酸化還元電位付近から立ち上がった電流に伴い酸素濃度の増加が確認できた(Fig.5)。酸素発生の過電圧の減少は人工光合成システムにおいて、光吸収中心による触媒の酸化に過度な酸化力を必要としないことを意味し、これはすなわち反応駆動に利用可能な光の長波長化に相当する。

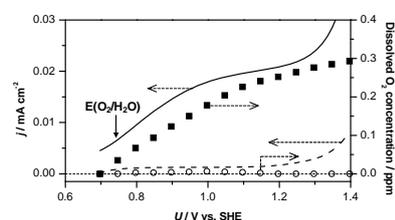
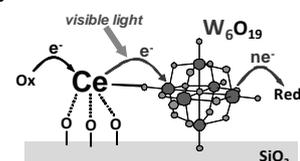


Fig.5 PAH 添加  $MnO_2$  電極 (実線, ■) および  $\delta$ - $MnO_2$  電極 (破線, ○) の分極曲線および酸素濃度プロット (pH8)

### 5. 金属間電荷移動遷移を利用した可視光応答性無機分子触媒の開発<sup>4,5,6</sup>

3.,4.の成果によりマンガン酸化物のナノ粒子を用いて標準酸化還元電位付近から酸素発生反応を駆動することが可能になった。しかし、人工光合成に向けては反応を光化学的に駆動する必要があり、そのためには触媒を光活性化する光吸収中心の開発が必須である。その上で本研究では強い酸化力をもち、酸素発生触媒の酸化剤としても使用される  $Ce^{4+}$  を光生成するユニットとして、金属間電荷移動遷移を示す Ce と W あるいは Ce と Mo の酸素架橋多核錯体を開発した(Scheme 1)。



Scheme 1 MMCT を利用した Ce/W 光吸収中心

**[実験]** 多孔質シリカ SBA-15(細孔径 9 nm)を含む水溶液(pH 1.0)中に  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  を加えて攪拌し、110 °C に加熱することでクラスターのシリカ細孔内への担持を行った。この試料に  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  の  $CH_3CN$  溶液を加えて 60 °C に加熱し電荷移動錯体を構築した。光化学反応は 2-プロパノール(5 Torr)と  $O_2$  (755 Torr)の混合雰囲気下で波長 440 nm 以下の光を吸収するカットフィルターを透過させた Xe ランプ(光強度: 20 mW/cm<sup>2</sup>)を照射して行った。

**[結果および考察]**  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  を担持したシリカに電子ドナーの  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  を反応させると波長 400-530 nm の領域に新しい吸収が現れた(Fig.6 (1))。  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  および  $Ce^{3+}$  を単独で担持したときにはこの吸収は観測されなかったことから、これは  $Ce^{3+}$  からクラスター中の  $W^{6+}$  イオンへの電荷移動遷移すなわち  $Ce^{3+}/PW_{12}O_{40} \rightarrow Ce^{4+}/PW^{5+}W^{6+}_{11}O_{40}$  電荷移動遷移吸収に帰属されると判断できる。

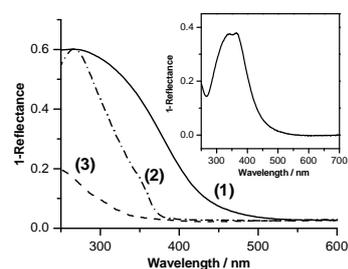


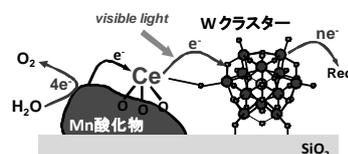
Fig.6 紫外可視拡散反射スペクトル (1)Ce/ $PW_{12}O_{40}$ -SBA-15,(2) $PW_{12}O_{40}$ -SBA-15, (3) $Ce(NO_3)_3$  (挿入図) 差分スペクトル(1)-(2)

$Ce/PW_{12}O_{40}$  担持シリカ粉末の光反応性について 2-プロパノールの酸化分解反応を用いて検討したところ、光照射による  $CO_2$  の生成が確認された。したがって、この結果は金属-クラスター間電荷移動遷移で光励起された状態から外部反応基質との電子授受が起こることを示している。さらに、この光材料ではクラスターの骨格元素を置換する分子設計として Cu イオンの導入による電

荷分離効率の向上などの制御が可能であることを見出している。

## 6. Mn/Ce/W/Cu 四種金属ナノ集積体によるナノ光酸素発生反応の駆動<sup>7</sup>

人工光合成材料の創生に向けては、酸素発生触媒である Mn 酸化物と光吸収中心の Ce/W/Cu 錯体を集積する必要がある。しかし3種類以上の金属イオンを狙った順序で並べ、光反応場として利用することは金属イオンの酸化還元電位ならびに酸化数の同時制御を必要とするため、極めて困難



Scheme 2 Mn/Ce/W 集積による光反応場構築

である。本研究では、自然界の鉱床で Mn 酸化物表面に Ce イオンが特異的に高濃度で吸着することに着目し、Mn/Ce/W を一方向に担持できることを見出し、さらにこれを利用して作成した光材料により酸素発生反応を光駆動できることを明らかにした。(Scheme 2)。

**[実験]** Mn 酸化物を担持した SBA-15 をエチレンジアミンと反応し、200 °C で加熱した後、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O および H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> と段階的に反応させ Mn/Ce/PW<sub>12</sub>-SBA-15 を生成した。光化学反応は Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 水溶液中で波長 300-700nm の光を照射して行った。

**[結果および考察]** FT-Raman 測定結果から Mn/Ce/PW<sub>12</sub>-SBA-15 は W クラスターを担持していることが明らかになった。Ce イオンを用いずに W クラスターを Mn 酸化物と直接反応させた場合との比較から Mn/Ce/PW<sub>12</sub>-SBA-15 では Mn 酸化物上の Ce が Mn と W クラスターを繋ぐ役割を果たすことを見出した。さらにクラスターに K<sub>5</sub>CuPW<sub>11</sub>O<sub>39</sub> を用いて作製した光材料は水からの酸素発生反応を光駆動できることを明らかにした。

## 7. 総括

本研究では人工光合成材料の創生に向けて必要となる高活性酸素発生触媒ならびに可視光吸収中心の開発、そしてそれらのナノ空間への集積を Mn/Ce/W の三種類の金属イオンの電気化学特性および金属間相互作用の制御、ならびに Mn 鉱床と Ce イオンの共存を示す地質学的知見の利用により実現した。無機分子のみを利用してこれらを実現したことは、従来半導体材料および有機金属錯体が用いられてきた人工光合成の分野において光反応場の設計自由度と長期耐久性の両方を兼ね備えた新規材料開発の可能性を大きく切り開くものであり、今後さらに光酸素発生反応の駆動および二酸化炭素還元サイトとなりうる Ni や Cu などの金属中心の W クラスターへの導入が実現できれば本系の人工光合成システムとしての可能性は一層高まるであろう。また、本研究で示した硫化鉄鉱物ならびに酸化マンガニウムによる多電子移動反応の駆動は、今後の第一周期遷移金属を利用した多電子移動触媒開発において重要な設計指針となる可能性を示すものである。

## 8. 発表状況

1) R. Nakamura, **T. Takashima**, S. Kato, K. Takai, M. Yamamoto, K. Hashimoto *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7692. 2) **T. Takashima**, K. Hashimoto, R. Nakamura *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1519. 3) **T. Takashima**, K. Hashimoto, R. Nakamura in preparation. 4) **T. Takashima**, R. Nakamura, K. Hashimoto *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17247. 5) **T. Takashima**, R. Nakamura, K. Hashimoto *Electrochemistry* **2011**, *79*, 783. 6) **T. Takashima**, A. Yamaguchi, K. Hashimoto, R. Nakamura *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2964. 7) **T. Takashima**, R. Nakamura, K. Hashimoto in preparation.