

有機色素を用いる人工光合成： 色素内包 CNT を利用した完全水分解

岡山大学大学院環境生命科学研究科

高口 豊

1. はじめに

「人工光合成」という言葉をどなたが最初に用いたのか、筆者は不勉強で正確なところを知らないが、SciFinderで“artificial photosynthesis”を調べてみると最も古い文献はホウレン草から葉緑体を取り出して *in vitro* で酸素生成活性を調べるという NASA の報告書（1962 年）で^[1]、天然の光合成を試験管の中で再現するという、いわゆる「人工光合成」という語句から連想される通りの意味に使われていた。一方、2 番めに古い文献は、1963 年に「化学と生物」誌に掲載された押田勇雄先生の記事で^[2]、ここには、明確に「主として、太陽光線により energy rich な化合物を作り出そうとする人工的ないろいろの試み（引用）」という記述があり、いわゆる植物の行う光合成に限定せず、広い意味で太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する反応を人工光合成として捉えようというアイデアが示されている。現在では、人工光合成が、押田が述べた広義の意味で用いられることが一般的になったが、本多・藤嶋効果発表（1972 年）^[3]の 10 年近く前に、人工光合成研究の重要性を指摘した押田の先見性には感銘を受ける。本発表では、太陽光と光触媒を利用した水分解反応（ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ）を、人工光合成として捉え、その背景と我々の最近の研究成果について述べる。

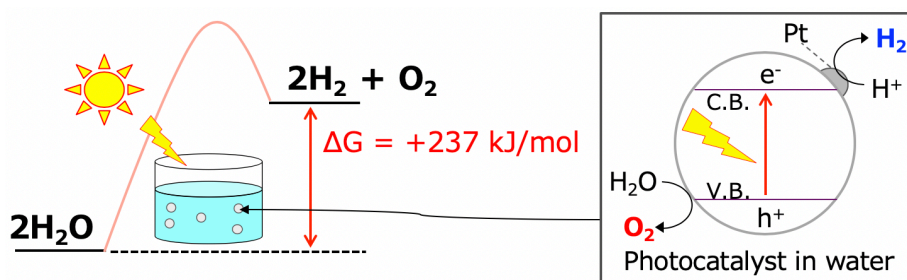


図1. 光触媒を用いた水分解反応

図1に示したとおり、水分解反応は、237 kJ/mol の吸エルゴン反応であるため、太陽光エネルギーを、化学エネルギーに変換して蓄えることが可能となる。そして、ここで得られる水素は、燃料電池で電気エネルギーを取り出したり、燃焼により熱エネルギーを取り出したりしても、 CO_2 を排出することがないこと

から、クリーンなエネルギーキャリアとして利用可能である。パリ協定が2016年11月に発効したことにともない、我が国では2050年までに温室効果ガスの排出量を80%削減(2013年比)するという目標達成の必要に迫られているが、太陽光エネルギーを水素エネルギーに変換する人工光合成は、来たるべき水素社会におけるCO₂フリー水素製造法の基盤技術となることが期待されている。

2. Z-scheme 型光触媒系を用いる水完全分解

天然の光合成と同様に、人工光合成においても、太陽光エネルギーを捕集し、電気エネルギーに変換し、電子伝達系を通じて化学反応を促進させる仕組みが必要になる。活性層で電子と正孔を生成させ、それを電極に輸送することで足りる太陽電池と異なり、4電子酸化、および、2電子還元反応を必要とする水分解反応を、有機半導体表面で進行させることは難しく、電荷キャリアの移動度が高い無機半導体を光触媒として用いる反応系開発が、人工光合成研究の中心を占めてきた。特に、2001年に、植物の光合成を模倣した二段階光励起(Z-scheme)型光触媒系がはじめて報告^[4]されて以来、可視光を利用した水分解反応が可能となり、現在では、植物の光合成と同等か、それ以上の太陽光エネルギー変換効率を有する光触媒系が複数報告されている。工藤らは、酸素発生光触媒(OEP)としてBiVO₄、水素発生光触媒(HEP)としてRu/SrTiO₃:Rh、電子メディエーターとして[Co(bpy)₃]^{3+/2+}を用い、これらを水中で混合し光照射するだけで水分解反応が進行することを見出し、その太陽光エネルギー水素変換効率(STH)は0.06%に達することを報告した(図2)^[5]。堂免らは、この反応系を光触媒シートとして用いることでSTHが1.2%に達することを発見した^[6]。

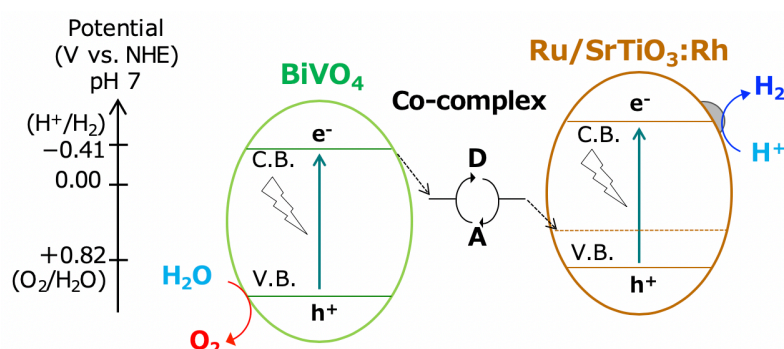


図2. Z-scheme型光触媒系を利用した水完全分解の例^[5]

高性能な太陽電池を用いた水電気分解を用いれば、現状の技術で20%を超えるSTHを達成することも可能であるが、水素の製造コストが目標値(20円/Nm³)

には、到底、届かない。一方、電極等を一切必要としない光触媒系は、水素の製造コストを抑えた太陽光水素製造法として大きな可能性を秘めている^[7]。しかし、Z-scheme 型水分解反応に用いられる無機半導体光触媒には、活性波長域（530 nm 以下）が狭く STH 向上が困難なことや、希少元素が多く含まれていることなどの課題があり、従来とは全く異なる材料設計指針に基づいて合成した光触媒を Z-scheme 型光触媒系に組み込んだ、新規な人工光合成系の開発が望まれていた。

3. カーボンナノチューブ (CNT) 光触媒

半導体性単層カーボンナノチューブ (s-SWCNTs) は、無機半導体材料を凌駕する電荷キャリアの移動度と、有機分子と同様なバンド構造制御の容易さを兼ね備えており、かつ、その吸収波長は、可視～近赤外領域にわたる太陽光スペクトルのほぼ全域をカバーすることが可能である^[8]。また、希少元素を全く含まない点にも魅力がある。最近、単一のカイラル指数 (n,m) を持つ s-SWCNTs の単離精製技術が進歩したことで、明確なバンド構造を有する s-SWCNTs を用いた材料応用研究が可能となり、s-SWCNT の光機能材料応用研究が急速な発展を遂げつつある。s-SWCNT が吸収した光エネルギーを、電気エネルギーに変換し、太陽電池や化学反応（光触媒）に利用するためには、光吸収により s-SWCNTs 上に生成した励起子を解離し、電子と正孔を取り出す必要がある。s-SWCNTs の励起子解離エネルギーは非常に大きく (> 100 meV)、熱的に解離させることは難しいが、 C_{60} などの優れた電子アクセプターとのヘテロ接合界面を利用することで電荷キャリア生成が可能になることが明らかとなったことが、s-SWCNT を活性層に用いる薄膜太陽電池研究の突破口になった。最近、Arnold らは、(6,5)SWCNT/ C_{60} ヘテロ接合界面を利用することで、波長 1000 nm での外部量子効率 (EQE) が 49% に達する薄膜太陽電池を報告している^[9]。

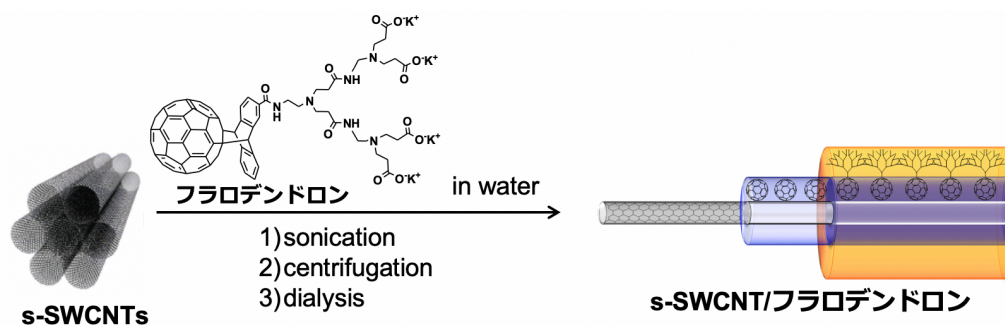


図3. CNT光触媒 (s-SWCNT/フラロデンドロン超分子複合体) の調製

こうした光エネルギーと s-SWCNT/C₆₀ ヘテロ接合を利用したキャリア生成は、水分解水素生成反応へも応用可能である。薄膜デバイスと異なり、水中で s-SWCNTs を光触媒として利用するためには、分散性の付与とヘテロ接合界面構築を同時に達成する必要があるが、我々は、両親媒性をもつフラレン誘導体としてフラロデンドロンを利用することで、同軸ワイヤー状のヘテロ接合界面を有する CNT 光触媒の調製に成功した (図 3) ^[10-12]。デンドリマー型置換基を用いることで、s-SWCNT の物理修飾による s-SWCNT/C₆₀ ヘテロ接合界面構築と同時に、水分散性の付与や、助触媒の担持を容易にするなどを可能としている。

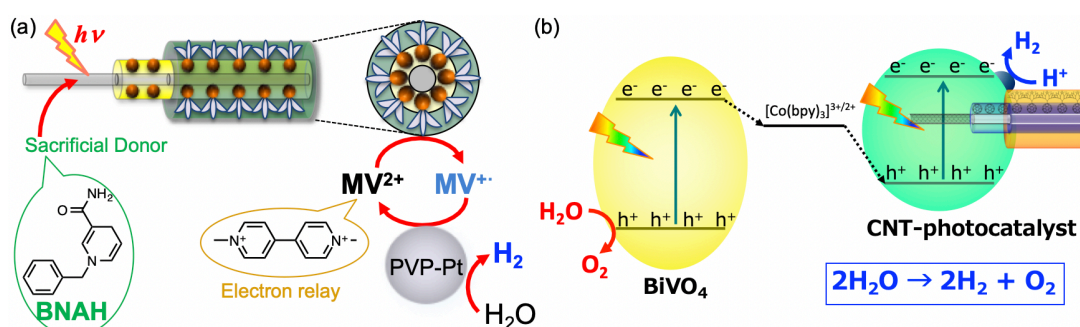


図 4. (a) 犠牲剤を用いたCNT光触媒による水分解水素生成反応. (b) CNT光触媒とBiVO₄を用いた水完全分解反応

図 4 a にはベンジルジヒドロニコチンアミド (BNAH; 犠牲剤) を電子源とし、メチルビオロゲンジカチオン (MV²⁺) を電子リレーとして用いる水素生成反応の反応系^[11]を、図 4 b には、酸素生成光触媒 (OEP) と酸化還元対を用いた完全水分解反応系^[12]を図示している。太陽電池と同様に、直径の細い、すなわち、LUMO のエネルギー準位の浅い s-SWCNT の方が、s-SWCNT/C₆₀ 界面の LUMO のエネルギー準位のオフセットが大きく、水素生成反応の外部量子収率 (EQY) が高くなる^[11]。例えば、(8,3)SWCNT をコアに持つ CNT 光触媒を用いると、犠牲ドナーを用いた水素生成反応の EQY が 12.8% (波長 1005 nm) と、無機半導体材料では利用困難な近赤外光を利用した水素発生が可能となることが明らかとなっている (図 4 a) ^[12]。さらに、酸素発生光触媒 (OEP) として BiVO₄ を用いた Z-scheme 型光触媒系を用いた水完全分解反応の STH は、0.09% に達し (図 4 b) ^[12]、これまでの最高値であった工藤らの報告した (Ru/SrTiO₃:Rh)-(BiVO₄)-([Co(bpy)₃]^{3+/2+}) の 0.06% よりも高活性であることから、CNT 光触媒が水素発生光触媒として優れていることが分かる。また、最近、s-SWCNT/C₆₀ ヘテロ接合界面は必ずしも必要ではなく、s-SWCNT から直接 MV²⁺ へと電子移動することでも水素生成反応が可能であることが明らかとなり、CNT 光触媒の

材料設計の幅が大きく広がった^[13]。

4. 生体触媒と協働する CNT 光触媒系

金属性 CNT を電極材料として用いるバイオ燃料電池が数多く報告されていることから分かる通り、CNT は、その表面への生体触媒の担持、および、電子移動系構築において、他の多くの電極材料に比べて優位性を持っている。現在、Reisner や Park らが、光触媒 (TiO_2 , CdS など) と生体触媒の協働系構築による光駆動型物質変換について精力的な研究^[14]を行っているが、s-SWCNT を光増感剤として用いた報告例は無い。細胞導入が容易で、かつ、組織透過性の高い NIR-II 領域の光照射で高い活性を有する CNT 光触媒と生体触媒との協働系構築は、将来、CNT 光触媒を微生物体内で利用するような全く新しい物質生産系、例えば、Yang らが提案しているような非光合成細菌内に光触媒を導入することで CO_2 の光固定化を達成するような応用^[15]を考える上で重要な技術になり得る。

そこで、はじめに、[NiFeSe]ヒドロゲナーゼ^[16]を利用した水分解水素生成系構築をねらい、CNT 光触媒水分散液 (pH 7.5) に、[NiFeSe]ヒドロゲナーゼ、および、BNAH を添加して可視光照射を行ったところ、水素発生 ($3.3 \mu\text{mol/h}$) が観測された (図 5)。ヒドロゲナーゼの触媒回転頻度 (TOF) は、 $82,500 \text{ h}^{-1}$ に達しており、s-SWCNT から [NiFeSe]ヒドロゲナーゼへの直接電子移動を経た反応が進行していることが明らかとなった。

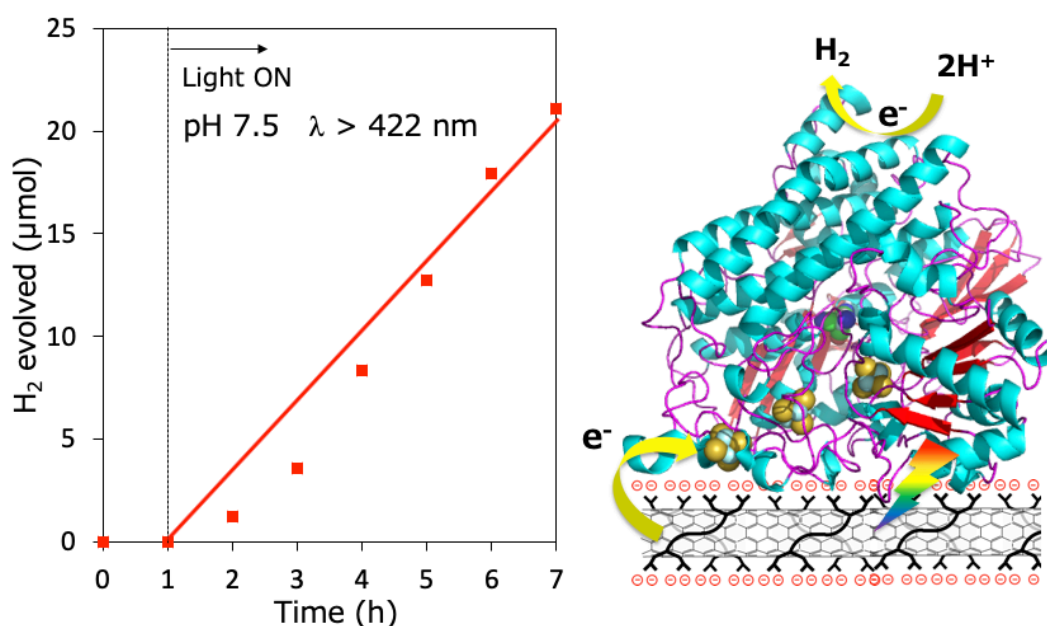


図 5. [NiFeSe]ヒドロゲナーゼとCNT光触媒を用いた水分解反応

5. 色素増感水完全分解の課題はプラットフォームの開発

太陽電池の研究開発において、無機半導体材料から有機半導体材料へのパラダイム・シフトが、多くの産業の芽を生んだように、「人工光合成」においても、活性波長制御が容易で、低強度光でも活性を維持しやすい有機色素の利用技術の開発が望まれるが、チタニア表面に色素を担持すれば事足りる色素増感太陽電池とは異なり、複雑な電子移動を介した化学反応系である人工光合成に色素を利用するためには、光誘起電子移動の交通整理(?)を行うためのプラットフォームが必要となるため、現在までに、有機色素を活用した水の完全分解の成功例はごくわずかしかない。阿部らは、 WO_3 を OEP に、色素増感太陽電池によく使われる色素 (MK-1 など) を TiO_2/Pt 表面に担持したものを HEP とした Z-scheme 型光触媒系を構築したところ、色素上で電子メディエーターとして働く I^- が酸化されて生成した I_3^- が、すぐ近くの Pt 上で還元されるため、水素生成反応が阻害されてしまう (図 6 a) が、代わりに、層状ニオブ酸 ($\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) の表面に有機色素を、層間に層間に Pt を担持することで、 I_3^- が Pt と接触することを防ぎ、色素増感型の水完全分解反応に成功している (図 6 b) ¹¹⁷⁾。

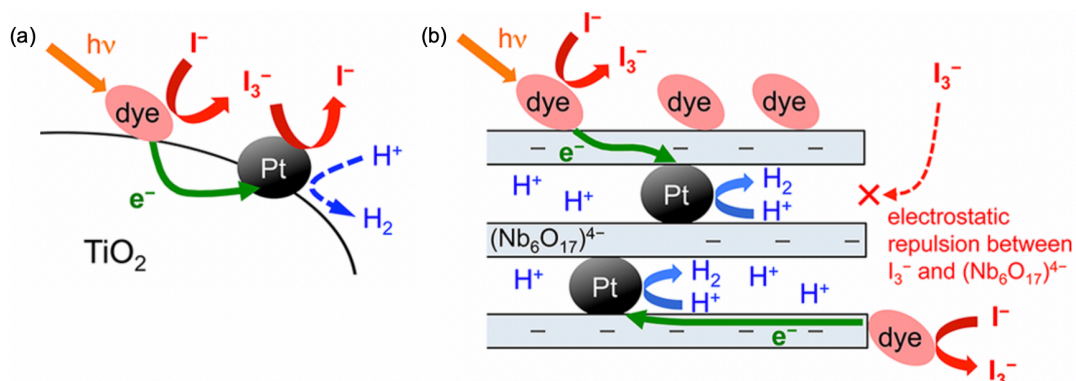


図 6. (a) TiO_2 に色素を担持しても水完全分解系を構築するのは難しい、
(b) 阿部らにより報告されたニオブ酸プラットフォーム

ここで、層状ニオブ酸は、n 型半導体として働いて正孔と電子を分離し、酸化反応と還元反応が進行する反応点間の距離を遠ざけることのできるプラットフォームとしての役割を果たしているが、p 型半導体である s-SWCNT の高い正孔移動度と中空構造は、層状ニオブ酸と同様な色素増感型水分解反応のプラットフォームへの利用が可能であると期待される。また、s-SWCNT は、ある種の色素を内包することが知られており、金属酸化物半導体への担持に必要なアンカー部位 ($-\text{COOH}$ など) を導入しなくても色素との複合化が可能であるうえ、内包による安定化効果により、有機色素の一番の弱点である、色素の光分解 (光退

色)の問題解決が見込まれる。

6. 色素内包 CNT を利用した色素増感型水完全分解反応への挑戦

我々が、CNT 光触媒を、色素増感型水完全分解反応のプラットフォームに用いることを着想した時点において、色素内包 CNT の色素を光励起すると、高効率で励起エネルギー移動 (EET) が進行することが知られており、色素上の励起子を直接解離させ、電荷キャリア (電子・正孔) を生成させることはできないと考えられていた。例えば、有機太陽電池用の高効率光吸収材料として利用されるスクアライン色素内包 CNT の光物理化学が詳細に調べられ、CNT の直径に依存して内包色素の分子配列が変化し吸収波長が変化すること、および、EET が高速・高効率 ($\tau = 205$ fs, $\Phi > 92\%$) で進行することが報告されている^[18]。こうした EET は、s-SWCNTs 太陽電池に新たな光吸収帯を付与するという点で重要な結果とも言えるが、色素内包 CNT の CNT の LUMO のエネルギー準位が C_{60} の LUMO よりも深くなるため、s-SWCNT/ C_{60} ヘテロ接合界面を利用する CNT 光触媒においては、電荷キャリア生成の妨げになってしまう。そこで、我々は内包色素から s-SWCNT への EET よりも速く、色素分子内で電荷分離状態を生成することで、色素の光励起による電荷キャリア生成を行い、その後、 C_{60} への電子移動、s-SWCNT への正孔移動を経る光触媒反応系の構築を可能とするため、新規にドナー/アクセプター/ドナー (DAD) 型色素である **dye-A(S)**^[19]を開発した。興味深いことに、**dye-A(S)**は、溶液法で s-SWCNT に内包可能であり、犠牲ドナー (BNAH) 存在下、色素内包 CNT をコアに持つ CNT 光触媒を用い色素励起 (波長 550 nm) による水分解水素生成反応の EQY は、7.5%と求められた (図 7)^[20]。

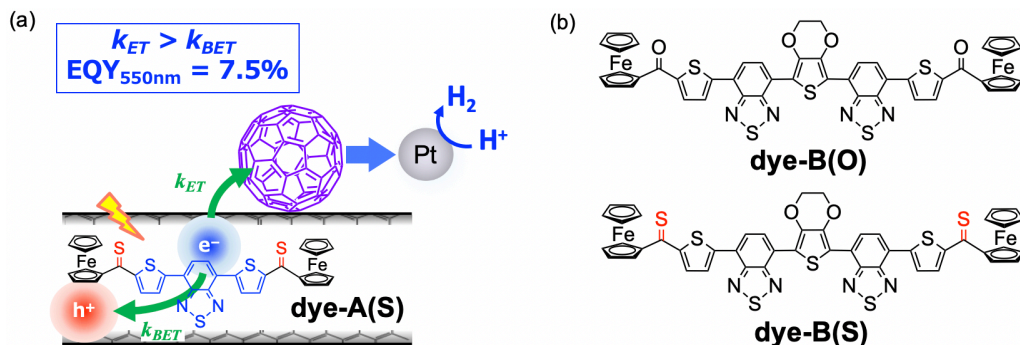


図 7. (a) CNT に内包された色素 **dye-A(S)** を光励起による分子内電荷分離状態生成を経る水素生成反応、(b) **dye-B(O)** および **dye-B(S)** の分子構造

さらに、電荷キャリア生成に必要な色素の分子設計指針について検討するため、 π 系を拡張した新規色素 **dye-B(O)** および **dye-B(S)** を合成し、これらの色素を内包した CNT 光触媒の水分解水素生成活性について検討したところ、カルボニルリンカー ($>C=O$) を有する **dye-B(O)** においては、活性の低下 (EQY = 0.73%) を、チオカルボニルリンカー ($>C=S$) を有する **dye-B(S)** においては、活性の向上 (EQY = 22%) を確認し^[21]、電子移動反応系構築において、内包色素の LUMO のエネルギー準位が、光触媒活性に大きく影響することを明らかとした。

次に、この色素内包 CNT 光触媒を HEP、 BiVO_4 を OEP、そして、 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$ を電子メディエーターに用いる Z-scheme 型光触媒系を構築したところ、水の完全光分解反応が進行することを確認し、CNT 光触媒が色素増感型水分解反応のプラットフォームとして働くことを実証することができた (図 8)。今後は、この CNT 光触媒プラットフォームを利用することで、これまで無機材料が主役であった人工光合成の世界を、有機色素で色鮮やかに彩りたい。

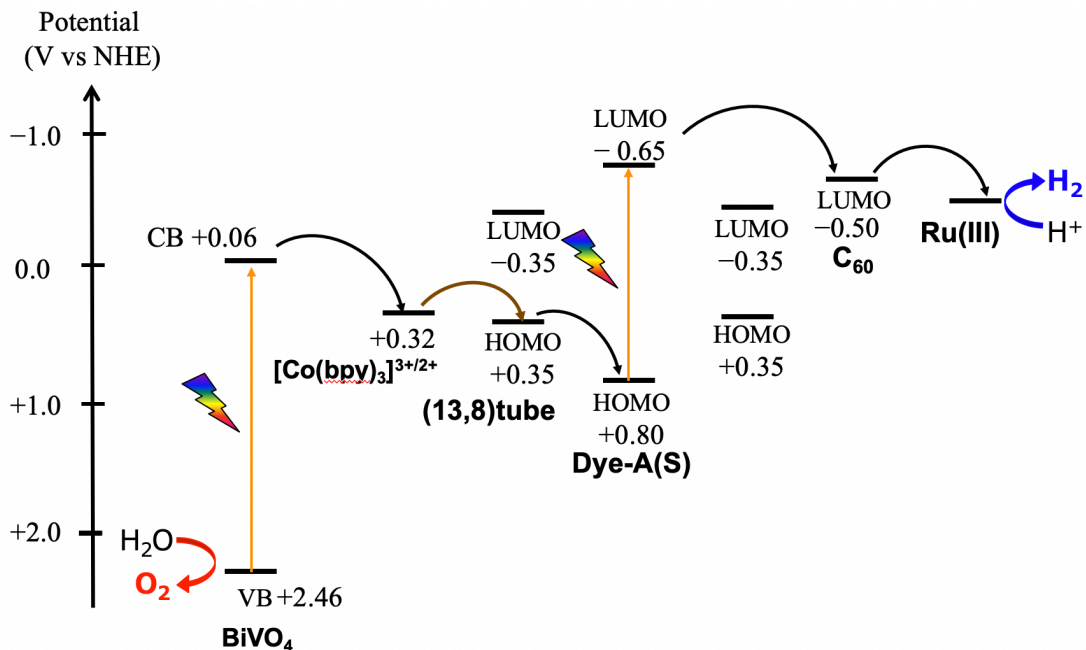


図 7. 色素内包CNT (**dye-A(S)**@CNT) と BiVO_4 を利用した Z-scheme 型光触媒系を用いる水完全分解反応のエネルギー準位図

【謝辞】

毎日、懸命に研究に取り組んでくださる岡山大学の学生のみなさん、研究室とともに支えてくださる田嶋智之先生、研究テーマに共感し、助けて下さった三宅秀明先生 (山口大学、現 (株) トクヤマデンタル) をはじめとする、多くの共同研究者の方々に感謝いたします。

【参考文献】

1. J. A. Gross, M. J. Becker, A. M. Shefner, *NASA* **1962**, N62-11163, 32.
2. 押田勇雄, *化学と生物*, **1963**, 1, 124.
3. A. Fujisima, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37.
4. K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, Y. Arakawa, *Chem. Commun.* **2001**, 2416.
5. Y. Sasaki, H. Kato, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5441.
6. Q. Wang, T. Hisatomi, Y. Suzuki, Z. Pan, J. Seo, M. Katayama, T. Minegishi, H. Nishiyama, T. Takata, K. Seki, A. Kudo, T. Yamada, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 1675.
7. T. Hisatomi, K. Domen, *Nature Cat.* **2019**, 2, 387.
8. J. L. Blackburn, *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 1598.
9. M. J. Shea, J. Wang, J. T. Flach, M. T. Zanni, M. S. Arnold, *APL Mater.* **2018**, 6, 056104.
10. Y. Takaguchi, M. Tamura, Y. Sako, Y. Yanagimoto, S. Tsuboi, T. Uchida, K. Shimamura, S. Kimura, T. Wakahara, Y. Maeda, T. Akasaka. *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1608.
11. (a) Y. Takaguchi, T. Tajima, H. Miyake, “Hydrogen-Evolving CNT-Photocatalysts for Effective Use of Solar Energy” 205–218. In: Nakashima N. (eds) *Nanocarbons for Energy Conversion: Supramolecular Approaches*. Nanostructure Science and Technology. Springer, Cham (2019). (b) T. Tajima, W. Sakata, T. Wada, A. Tsutsui, S. Nishimoto, M. Miyake, Y. Takaguchi, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 5750. (c) Y. Sasada, T. Tajima, T. Wada, T. Uchida, M. Nishi, T. Ohkubo, Y. Takaguchi, *New J. Chem.* **2013**, 37, 4214. (d) K. Kurniawan, T. Tajima, Y. Kubo, H. Miyake, W. Kurashige, Y. Negishi, Y. Takaguchi, *RSC Adv.* **2017**, 7, 31767. (e) N. Murakami, Y. Tango, H. Miyake, T. Tajima, Y. Nishina, W. Kurashige, Y. Negishi, Y. Takaguchi, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 43445.
12. T. Izawa, V. Kalousek, D. Miyamoto, N. Murakami, H. Miyake, T. Tajima, W. Kurashige, Y. Negishi, K. Ikeue, T. Ohkubo, Y. Takaguchi, *Chem. Lett.* **2019**, 5, 410–413.
13. K. Ishimoto, T. Tajima, H. Miyake, M. Yamagami, W. Kurashige, Y. Negishi, Y. Takaguchi, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 393.
14. (a) S. H. Lee, D. S. Choi, S. K. Kuk, C. B. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 2. (b) C. Wombwell, C. A. Caputo, E. Reisner, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2858.
15. K. K. Sakimoto, A. B. Wong, P. Yang, *Science* **2016**, 351, 6268.
16. [NiFeSe]ヒドロゲナーゼは、岡山大学大学院環境生命科学研究科・田村 隆教授より提供いただきました。
17. R. Abe, K. Shinmei, N. Koumura, K. Hara, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16872.
18. S. Bezouw, D. H. Arias, R. Ihly, S. Cambre, A. J. Ferguson, J. Campo, J. C. Johnson, J. Defillet, W. Wenseleers, J. L. Blackburn, *ACS Nano*, 12, 6881 (2018)
19. H. Miyake, T. Tajima, Y. Takaguchi, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 48.
20. N. Murakami, H. Miyake, T. Tajima, K. Nishikawa, R. Hirayama, Yutaka Takaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 3821.
21. Y. Takaguchi, H. Miyake, T. Izawa, D. Miyamoto, R. Sagawa, T. Tajima, *Phosphorus Sulfur.* **2019**, 194, 707.

【プロフィール】



高口 豊

岡山大学大学院環境生命科学研究科（兼任：中性子医療研究センター）・研究教授

E-mail: yutaka@cc.okayama-u.ac.jp

筑波大学化学系 古川尚道先生の研究室で博士課程を修了（1996年）し、理化学研究所の若槻康雄先生の研究室で基礎科学特別研究員、信州大学繊維学部 青山 弘先生の研究室で助手、そして、2001年から岡山大学で研究をしています。もともとの研究内容は、カルコゲン元素の超原子価化合物の単離と機能材料応用だったのですが、有機金属化学、有機光化学や超分子化学などの研究を経て、現在は、様々な材料を組み合わせた複雑なシステムを、どうやって制御し目的の機能を得るか？といったことに興味を持ち、光と物質の織りなす様々な機能を題材に研究を進めています。最近、こうした研究には、多くの共同研究者や研究環境の助けが必要であると痛感しており、新しい仲間や新しい研究環境を熱望しております。もし、興味を持っていただけましたら、どんなことでも積極的にチャレンジしたいと思いますので、ぜひ、お声がけ下さい。