

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：32660

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24107004

研究課題名(和文)水素発生光触媒機能を有する人工光合成システム

研究課題名(英文)Artificial Photosynthetic System with Function of Photocatalyst for Hydrogen Evolution

研究代表者

工藤 昭彦(Akihiko, Kudo)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：60221222

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 102,500,000円

研究成果の概要(和文)：可視光で働く単一粒子型金属酸化物水分解光触媒IrO₂/SrTiO₃:Rh,Sbを開発した。CuGaS₂などの金属硫化物水素生成光触媒とBiVO₄酸素生成光触媒、およびコバルト錯体や還元型酸化グラフェン電子伝達剤を組み合わせることにより、Zスキーム型可視光水分解光触媒系の構築に成功した。また、新規可視光応答性光触媒として、LaTaO₂-SrTiO₃固溶体を開発した。一方で、ある種のコバルトおよびニッケル錯体が、水素生成に低過電圧で働く均一系触媒であることを見いだした。生物学的水素製造システムの高性能化において、ヘテロシスト形成型シアノバクテリアで培地交換なしで長期に水素生産を実現した。

研究成果の概要(英文)：IrO₂/SrTiO₃:Rh,Sb was developed as a single-particulate photocatalyst for water splitting working under visible light irradiation. Z-scheme systems employing metal sulfide H₂-evolving photocatalysts with visible light such as CuGaS₂ by combining BiVO₄ of an O₂-evolving photocatalyst and electron mediators such as metal complexes and reduced graphene oxide was constructed for water splitting. LaTaO₂-SrTiO₃ of a solid solution photocatalyst with visible light response was also developed. On the other hand, some Co and Ni metal complexes as efficient homogeneous catalysts for H₂ production were found. Long-term photobiological hydrogen production was demonstrated using heterocyst-forming cyanobacteria without changing the culture medium.

研究分野：触媒化学

キーワード：光触媒 水素 人工光合成 半導体 分子触媒 窒化物 ニトロゲナーゼ シアノバクテリア

1. 研究開始当初の背景

太陽エネルギーを使って水から水素を製造する方法として、半導体光触媒、金属錯体のような分子触媒、生物利用があげられる。半導体光触媒や分子光触媒では、太陽光を有効に利用して高効率に水分解を分解して水素を生成する系は報告されていなかったことから、可視光で働く多様な新規光触媒系の開発が求められていた。特に、分子光触媒では、デバイス化が大きな課題であった。一方、生物の利用としては、ニトロゲナーゼ反応で発生した水素を再吸収してしまう取り込み型ヒドロゲナーゼを破壊することで、野生型に比べて水素生産を 10 倍程度高めることができるという、予備的な結果が得られていた。

2. 研究の目的

本研究では、半導体光触媒、金属錯体のような分子触媒、生物利用のアプローチにより、光水素生成系の構築を目的として、研究を行った。

半導体光触媒では、光触媒ライブラリーの充実化とそれを用いた可視光水分解系の創成を行った。ここで、結晶構造ならびに元素の特性を活かした設計により新規半導体光触媒の開発を行った。分子触媒では、天然の光合成を模倣した人工光合成分子デバイスの構築や高効率水素生成分子触媒の開発を行った。生物学的アプローチとして、シアノバクテリアや光合成細菌の遺伝子工学的な改良及び水素の生産システムの開発を行った。

3. 研究の方法

結晶構造と構成元素に着目したクリスタルエンジニアリングにより、新しい特性の光触媒を創製する。具体的には、ドーピングや元素置換により結晶を修飾し、バンド構造や光励起で生成した電子や正孔の反応性を制御する。分子触媒では、多電子貯蔵型光電荷分離分子デバイスを基盤とした光水素生成分子システムの構築を行う。生物利用では、ニトロゲナーゼを持つヘテロシスト形成型シアノバクテリアと紅色光合成細菌を遺伝子工学的に改良する。水素低透過性プラスチック素材を利用したバイオリクターで光合成微生物を培養し蓄積する水素を定量する。

4. 研究成果

(1) 可視光水分解半導体光触媒の開発

可視光水分解が可能な単一型光触媒(単一粒子で水を水素と酸素に分解する光触媒)は非常に限られており、ほとんどが酸化物材料である。そのような背景のもと、独自のバンドエンジニアリングで開発した可視光で働く単一粒子型金属酸化物水分解光触媒 $\text{IrO}_2/\text{SrTiO}_3:\text{Rh},\text{Sb}$ を開発した(図 1)。この光触媒は、遷移金属ドーピングという設計指針で開発された金属酸化物光触媒という点

に特徴がある。この光触媒は、520nm までの可視光を利用できる。 >420nm の光照射下において、水素と酸素を 2:1 で定常的に生成する。この可視光応答性は、 SrTiO_3 ホスト光触媒のバンドギャップ内に形成された Rh^{3+} の電子供与準位から、 SrTiO_3 の伝導帯への電子励起による。また、光触媒表面に担持された IrO_x が水素および酸素生成助触媒として機能していると考えられる。(工藤)

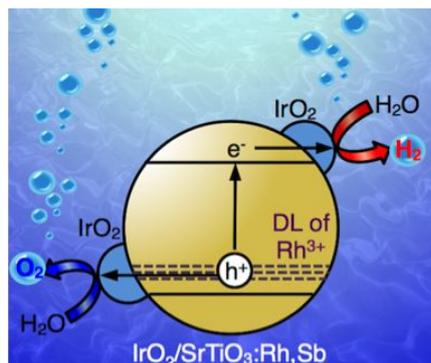


図 1 可視光で働く単一粒子型金属酸化物水分解光触媒
Chem. Commun., 2014, 50, 2543.

金属硫化物は、可視光水素生成に高活性な光触媒化合物群であるが、それ単独では不安定なため水分解は不可である。しかし、これらの幅広い可視光を利用できる金属硫化物光触媒を Z スキーム光触媒系における水素生成光触媒として用いることができれば、多様な可視光水分解系を構築できる。そのような背景のもと、独自のバンドエンジニアリングで開発した可視光応答性金属硫化物水素生成光触媒 (CuGaS_2 , $(\text{CuGa})_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$ など) と BiVO_4 酸素生成光触媒、およびコバルト錯体や還元型酸化グラフェン (RGO) 電子伝達剤を組み合わせることにより、Z スキーム型可視光水分解光触媒系の構築に成功した。これにより、長波長の可視光を利用できる多様な Z スキーム型水分解光触媒を開発できる可能性が広がった。この Z スキーム型光触媒系は、水を電子源とした二酸化炭素の還元反応にも活性を示すことが明らかとなった。これは、可視光照射下において水を電子源とした二酸化炭素の還元活性を示す粉末系光触媒としては、初めての系である。(工藤)

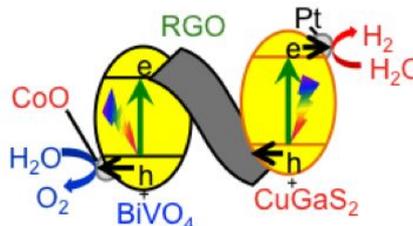


図 2 金属硫化物光触媒を利用した Z スキーム型ソーラー水分解光触媒系の開発
JACS, 2016, 138, 10260.

紫外光応答型の高効率な水分解光触媒である LaTa_2O_7 をベースとする可視光応答型水素生成光触媒の開発を検討した。Cu(I)は浅いポテンシャル位置に価電子帯を形成することが知られており、また Cu(I)-Ta 複合酸化物である $\text{Cu}_3\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ が LaTa_2O_7 と類似結晶構造を有していることから、La の Cu(I)による置換を行った。その結果、 LaTa_2O_7 では 4.1 eV だったバンドギャップが Cu(I)置換試料では 2.6 から 2.7 eV へと顕著に狭窄され、可視光領域に強い吸収が発現することがわかった。Cu(I)置換試料はメタノールや硫化物イオンなどを還元剤に用いると可視光照射下で水素を生成した。Cu(I)置換試料による水素生成は安定的に進行し、長時間の反応でも光触媒活性を維持することが明らかになった。光生成した正孔による試料中の Cu(I)の酸化が懸念されたが、XPS, ESR, XANES によるキャラクタリゼーションによって光触媒反応後の試料には Cu(II)がほとんど存在せず、Cu(I)が安定であることが示された。Cu(I)含有光触媒では硫化物が多く報告されているものの、酸化物での安定的な水素生成の報告はこれまでに無く、本研究において Cu(I)含有酸化物光触媒による安定的な水素生成が可能であることが初めて実証された。

酸窒化物は有望な可視光応答性光触媒の材料群として知られているものの、中には価電子帯ポテンシャルが浅すぎるために水の酸化に対して不活性化化合物がある。酸窒化物では窒素含有量が価電子帯ポテンシャルを左右する大きな要因であると考えられる。そこで、酸素生成に不活性化 LaTaON_2 に対して窒素量制御による価電子帯制御を行うことで酸素生成能を付与させることを目的とし、 LaTaON_2 と SrTiO_3 の固溶体を合成した(図3)。固溶体では価電子帯、伝導帯のポテンシャルがともに正側にシフトしていることが明らかになった。価電子帯のシフトは主に N/O 比が小さくなることで窒素の価電子帯への寄与が小さくなったことに起因する。一方、伝導帯の正側シフトは固溶されたチタンが伝導帯に寄与することに起因している。このように LaTaON_2 - SrTiO_3 固溶体では、窒素含有量を小さくして価電子帯を正側にシフトさ

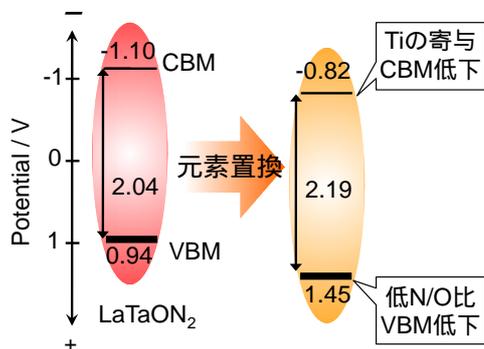


図3 LaTaON_2 と SrTiO_3 の固溶体形成バンド構造制御による新規可視光応答性光触媒の開発

せる一方で伝導帯も正側にシフトするため、バンドギャップの拡大を抑制しつつ水の酸化反応に対する大きなドライビングフォースを獲得することができている。無置換の LaTaON_2 が硝酸銀水溶液からの酸素生成に不活性であるのに対して、大きなドライビングフォースを獲得した固溶体は助触媒が無くても酸素生成に活性を示した。本固溶体の酸素生成活性は高活性な酸素生成光触媒として知られる BiVO_4 のそれに匹敵するもので、Z スキーム型水分解での酸素生成光触媒や光アノードとしての応用が期待される。(加藤)

(2) 分子触媒を用いた水素生成システムの構築

酒井グループでは、一分子で光増感機能と水素生成触媒機能を併せ持つ光水素生成分子デバイスの研究に長年取り組んでいた。その中で、犠牲還元試薬である EDTA による二段階の還元的消光を経て二電子還元種を生成した後、光化学的な水素生成を進行する白金ターピリジン錯体の創出に成功した。この系は、天然の二光子励起 (Z スキーム) 型の光合成を人工的に模倣する最初の分子触媒である。しかし、本錯体の触媒回転数 (TON) は 4.1 とその光触媒活性は低いという課題点があった。そこで、本研究では、本錯体触媒の活性向上に取り組んだ。まず、類似の白金ピピリジン錯体に電子受容部位としてピオローゲンを複数導入した研究では、電子貯蔵部位を触媒反応中心から遠方に配置することで、大幅な活性向上に成功した。その TON は 27 まで上昇した。一方、電子貯蔵部位をより白金ピピリジン部位へ近接させた場合は、その TON は 18 と低下したものの、電子伝達速度の向上が観測された。さらに、可視光応答性を向上させることで、大幅な触媒活性の向上を実現した。(酒井)

低過電圧下で水素生成を駆動する分子性触媒の開発にも取り組んできた。古くから広く研究されている $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, MV^{2+} , EDTA からなる光触媒系では、その水素生成反応における駆動力が pH = 5 において 150 meV しか有さないことが知られているが、本研究で、均一系触媒として駆動するコバルト NHC (N-heterocyclic carbene) 錯体触媒を創出することに成功した(図4)。

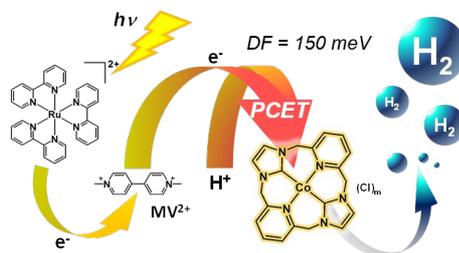


図4 高活性コバルト NHC (N-heterocyclic carbene) 錯体触媒を用いた光水素生成反応
Chem. Commun. **2014**, 50, 9872.

著名なコバルト錯体であるコバロキシム誘導体やコバルトナノ粒子を触媒として用いた際にはやはり水素生成は観測されず、本コバルト NHC 錯体は前例の無い高活性水素生成触媒と言える。金属中心 PCET 機構という特異的な反応機構が、その高い活性発現に繋がったと考えられている。さらに、ニッケル錯体触媒

($[\text{Ni}(\text{dcpdt})_2]^{2-}$: dcpdt=5,6-dicyanopyrazine-2,3-dithiolate) が、330 mV という低過電圧下で水素生成を触媒することも見いだした。また、バルク電解の結果から、触媒回転数 (TON) 20000, およびファラデー効率 95% が得られ、高い耐久性と水素生成効率を併せ持つ錯体触媒であることが見いだされた。また、電気化学解析及び理論化学計算より、pH 5 以下において存在する本ニッケル錯体の 1 プロトン付加種は、2 段階の配位子中心 PCET 過程を経て、2 電子還元 3 プロトン付加種を生成することが判明した。また、その化学種は、ニッケル(II)ヒドリド種への互変異性が可能であり、それを重要反応中間種として水素生成が促進されることが見いだされた。

(酒井)

(3) 生物学的な水素製造システムの高性能化
ヘテロシスト形成型シアノバクテリアで培地交換なしで長期に水素生産を実現した。この間、細胞はほとんど増殖せずに生命機能を最小限に維持し、水素生産を持続した。本研究で確立した培養システムでは培養に必要な窒素肥料を大幅に削減できる。さらにニトロゲナーゼ系の改変により、空気下でも高い水素生産を維持する株、代替型ニトロゲナーゼの発現株、ヘテロシスト形成頻度の改変株など多数の改良株を作成した。一方で、バイオリクターを二層化し、上層にシアノバクテリア、下層に紅色細菌を培養することで、水素性生産に利用出来る太陽光スペクトルを近赤外光にまで拡大できることを実証した (図 5)。(井上)

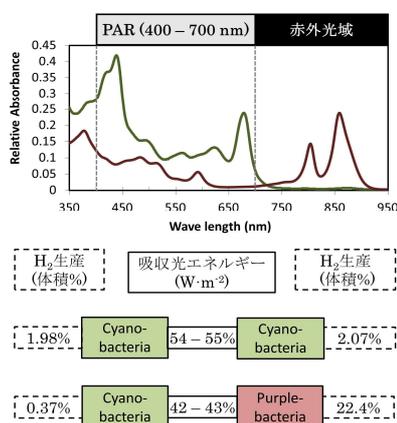


図5 紅色光合成細菌を利用した太陽光の有効波長領域の拡大と水素生成の向上
The 36th Annual Meeting of the HESS, Japan. Nov., 28-29, 2016 (Tokyo, Japan)

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 123 件, すべて査読あり)

K. Koshiba, K. Yamauchi, and K. Sakai,
"A Nickel Dithiolate Water Reduction Catalyst Providing Ligand-based Proton-coupled Electron Transfer Pathways",
Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 4247-4251.
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201700927>

A. Iwase, S. Yoshino, T. Takayama, Y. H. Ng, R. Amal, and A. Kudo,
"Water Splitting and CO₂ Reduction under Visible Light Irradiation Using Z-Scheme Systems Consisting of Metal Sulfides, CoOx-Loaded BiVO₄, and a Reduced Graphene Oxide Electron Mediator",
J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 10260-10264.
DOI: 10.1021/jacs.6b05304

H. Kato, K. Ueda, M. Kobayashi, M. Kakihana,
"Photocatalytic water oxidation under visible light by valence band controlled oxynitride solid solutions LaTaON₂-SrTiO₃",
J. Mater. Chem. A, 3, 2015, 11824-11829.
DOI: 10.1039/c5ta02482j

R. Asai, H. Nemoto, Q. Jia, K. Saito, A. Iwase, and A. Kudo,
"A visible light responsive rhodium and antimony-codoped SrTiO₃ powdered photocatalyst loaded with IrO₂ cocatalyst for solar water splitting",
Chem. Commun., 2014, 50, 2543-2546.
DOI:10.1039/C3CC49279F

H. Masukawa, H. Sakurai, R. P. Hausinger, and K. Inoue,
"Sustained photobiological hydrogen production in the presence of N₂ by nitrogenase mutants of the heterocyst-forming cyanobacterium",
Anabaena, Int. J. Hydrogen Energy, 2014, 39, 19444-19451
DOI:org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.090

Y. Sasaki, H. Kato, and A. Kudo,
"[Co(bpy)₃]^{3+/2+} and [Co(phen)₃]^{3+/2+} Electron Mediators for Overall Water Splitting under Sunlight Irradiation Using Z-scheme Photocatalyst System",
J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 5441-5449.
DOI: 10.1021/ja400238r

〔学会発表〕(計 468 件)

K. Inoue, M. Kitashima, K. V. P. Nagashima, H. Sakurai, T. Sato, (Invited)
"Improved Light Energy Efficiency of Photobiological Hydrogen Production in Stacked Bioreactors using Cyanobacteria and Purple Bacteria", 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, 2017 (Kyoto, Japan)

H. Kato, (Invited)
"Photocatalytic properties of perovskite-type oxynitride solid solutions", International Symposium on Pure and Applied Chemistry 2016, August, 18, 2016, クチン (マレーシア)

A. Kudo, A. Iwase, and T. Takayama, (Keynote Lecture)
"Photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and CO₂ fixation", The 21st International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-21), July 25, 2016 (St.Petersburg, Russia)

A. Kudo, (Keynote Lecture)
"Solar fuel production using photocatalysts", The 16th International Congress on Catalysis, July 7, 2016 (Beijing, China)

A. Kudo, (Plenary Lecture)
"Photocatalytic water splitting and CO₂ fixation as artificial photosynthesis", Future Energy Conference, Nov. 4, 2014 (Sydney, Australia)

K. Sakai, (Keynote Lecture)
"Molecular Photocatalysis For Water Splitting Reactions", The 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41), Suntec Singapore Convention & Exhibition Centre, July 21-25, 2014 (Singapore)

〔図書〕(計 28 件)

A. Kudo
"Photocatalysis", Contemporary Catalysis; Science, Technology and Applications—Chapter 3.7, Editors: Paul Kamer, Dieter Vogt, Royal Society of Chemistry, 2017. ISBN:978-1-84973-990-0

工藤昭彦
“半導体光触媒で水素を作る”, ブルーバックス「人工光合成とは何か」第六章人工光合成への道筋(3)第6章1節, 光化学協会編, 講談社, 2016, pp.152-170. ISBN:978-4-06-257980-3

井上和仁
“生物学からのアプローチ”, 夢の新エネルギー「人工光合成」とは何か(ブルーバックス), 光化学協会編, 井上晴夫監修, 講談社, 2016, pp.105-120. ISBN:978-4-06-257980-3

A. Kudo
"Photolysis of Water", Encyclopedia of Applied Electrochemistry, Editors: Gerhard Kreysa, Ken-ichiro Ota, Robert F. Savinell, Springer, 2014, pp.1581-1587. ISBN: 978-1-4419-6995-8 (Print) 978-1-4419-6996-5 (Online)

酒井健
人工光合成 システム構築に向けての最新技術動向と展望 「均一系白金錯体による水からの水素発生反応」, シーエムシー出版, 2013, p53-69. ISBN:978-4-7813-0916-3

〔その他〕

工藤昭彦
東京理科大学工藤研究室ホームページ
<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/kudolab/>

井上和仁
神奈川大学プロジェクト研究所 光合成水素生産研究所ホームページ
<http://bio-hydrogen.kanagawa-u.ac.jp>

酒井健
錯体化学研究室ホームページ
http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Sakutai/sakai_group_top.html

加藤英樹
河北新報コラム「科学の泉」に“人工光合成”を連載 2015.3.24-29

6. 研究組織

(1) 研究代表者

工藤 昭彦 (KUDO, Akihiko)
東京理科大学・理学部・教授
研究者番号: 60221222

(2) 研究分担者

井上 和仁 (INOUE, Kazuhito)
神奈川大学・理学部・教授
研究者番号: 20221088

酒井 健 (SAKAI, Ken)
九州大学・理学研究院・教授
研究者番号: 30235105

加藤 英樹 (KATO, Hideki)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号: 60385515