

平成 22 年 5 月 15 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008 年度～2009 年度

課題番号：20750113

研究課題名（和文） 光合成に学ぶ電子伝達素子複合型水分解システムの構築

研究課題名（英文） Construction of electron mediating element-combined water splitting system that mimics natural photosynthesis

研究代表者

齊藤 健二

東京理科大学理学部第一部応用化学科・助教

研究者番号：60397669

研究成果の概要（和文）：

水素生成光触媒であるロジウムドーパチタン酸ストロンチウム、酸素生成光触媒のバナジン酸ビスマス、および電子伝達剤として銅(II)錯体を用いて可視光照射下、中性 pH 条件下で Z スキーム水分解を検討した。その結果、比較的効率よく本反応が進行した。次に、電子伝達剤の光触媒への吸着を促進することを指向し、ナノワイヤー形状を有する半導体光触媒も合成した。ニオブ酸ナトリウムナノワイヤーを用いて紫外光照射下における光触媒反応を検討したところ、ナノ細線状半導体光触媒としては初めて純水の全分解に活性を示した。

研究成果の概要（英文）：

Z scheme water splitting was examined by the combination of H₂ and O₂ evolving photocatalysts of Ru/SrTiO₃:Rh and BiVO₄, respectively, in the presence of a water-soluble copper(II) complex as an electron mediator at neutral pH under visible light irradiation, to afford H₂ and O₂ with relatively high efficiency. To enhance the photocatalytic property, nanowire-shaped semiconductor photocatalyst was also developed by the reaction of the niobium complex and trioctylamine, because the nanowire generally possesses high surface area, leading to the enhanced adsorption of the mediator on the photocatalyst. Sodium niobate nanowire was employed as a photocatalyst for overall water splitting under UV light irradiation to show photocatalytic activity for the first time.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|----------|----------|----------|
| 2008 年度 | 2100,000 | 630,000 | 2730,000 |
| 2009 年度 | 1300,000 | 390,000 | 1690,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3400,000 | 1020,000 | 4420,000 |

研究分野：機能物質化学

科研費の分科・細目：4703

キーワード：光触媒、銅錯体、Z スキーム水分解、ナノワイヤー

1. 研究開始当初の背景

近年、急速な化石燃料の消費と、それに伴い深刻化している環境問題を解決する手

段として、燃料電池が注目されている。しかし動力源である水素は、水蒸気改質法で製造されており、化石燃料からの完全脱却

には至っていない。太陽光エネルギーを用いて水を水素と酸素に分解する光触媒システムを実用化することが出来れば、自然エネルギーのみ使用する究極的な水素製造法になる。

2. 研究の目的

本申請課題は、水素および酸素生成に活性を示す光触媒間に付与する電子伝達剤開発が発展途上段階にあることを鑑み、生物無機化学的視点に基づいた電子伝達機能を有する素子群を設計・開発する。多種多様な構成要素から成る触媒間、外部環境下で効率良く駆動するライブラリーを基盤とし、高効率な水素発生光触媒システムを構築する。

3. 研究の方法

光触媒活性は、閉鎖循環系反応装置を用いて評価した。Z スキーム水分解を検討する際は、電子伝達剤を含む水溶液中に光触媒を懸濁させ、可視光 (>420nm) を照射した。

4. 研究成果

Z スキーム水分解は、犠牲試薬存在下で水素または酸素生成反応に活性を示す光触媒間に電子伝達剤を付与することで、水の全分解が達成できる有用な手法である。しかし、適用できる電子伝達剤の種類はこれまで非常に限られていた。本研究では、天然の光合成で電子伝達機能を司る銅タンパクに注目し、銅錯体を電子伝達剤に用いることを考案した。配位子上に置換基を導入し、銅周りの構造変化に伴って酸化還元電位が変化することを利用し、光触媒（水素生成光触媒としてロジウムドーパチタン酸ストロンチウムおよび酸素生成光触媒としてバナジン酸ビスマス）と単一の電子伝達剤間の電子移動におけるドライビングフォース依存性を初めて明らかにした。ビス(2,2'-ビピリジン)銅(II)錯体を用いた場合、中性 pH 条件下ではこれまでに報告されている Z スキーム型水分解反応において比較的高い活性を示した。本 Z スキーム型反応を飛躍的に向上させるため、電子伝達剤の光触媒上への吸着を促進することも指向し、高比表面積・構造異方性を有するナノ細線状半導体光触媒を独自の手法で精密合成することにも成功した。具体的には、シュウ酸を支持配位子とするニオブ錯体と構造制御剤の組み合わせにより、単純酸化物である五酸化ニオブ、複合酸化物であるニオブ酸ナトリウムやニオブ酸スズ等を合成できた。紫外光もしくは可視光照射下で犠牲試薬を含む水溶液からの水素や酸素生成反応を検討したところ、一般的な合成法である固相法で得られたものよりも高い活性を示した。ニオブ酸ナトリウムを光触媒として用い

た場合、ナノ細線状半導体としては初めて水の完全分解を達成した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. Shigeru Kohtani, Eito Yoshioka, Kenji Saito, Akihiko Kudo, Hideto Miyabe
Photocatalytic hydrogenation of acetophenone derivatives and diaryl ketones on polycrystalline titanium dioxide
Catal. Commun. **2010**, *accepted for publication*. (査読有)
2. Hiroshi Kaga, Kenji Saito, Akihiko Kudo
Solar Hydrogen Production over Novel Metal Sulfide Photocatalysts of $AGa_2In_3S_8$ (A = Cu or Ag) with Layered Structures
Chem. Commun. **2010**, *published on the Web* (DOI: 10.1039/B927362J). (査読有)
3. Niobium-Complex-Based Syntheses of Sodium Niobate Nanowires Possessing Superior Photocatalytic Properties
Kenji Saito, Akihiko Kudo
Inorg. Chem. **2010**, *49*, 2017-2019. (査読有)
4. Masataka Ohtani, Kenji Saito, Shunichi Fukuzumi
Synthesis, Characterization, Redox Properties, and Photodynamics of Donor-Acceptor Nanohybrids Composed of Size-Controlled Cup-Shaped Nanocarbons and Porphyrins
Chem. Eur. J. **2009**, *15*, 9160-9168. (査読有)
5. Solar Water Splitting Using Powdered Photocatalysts Driven by Z-schematic Inter-particle Electron Transfer without an Electron Mediator
Yasuyoshi Sasaki, Hiroaki Nemoto, Kenji Saito, Akihiko Kudo
J. Phys. Chem. C **2009**, *113*, 17536-17542. (査読有)
6. Controlled Synthesis of TT Phase Niobium Pentoxide Nanowires Showing Enhanced Photocatalytic Properties
Kenji Saito, Akihiko Kudo

Bull. Chem. Soc. Jpn. **2009**, 82, 1030-1034.
(査読有)

7. Sensitization of NaMO_3 (M: Nb and Ta) photocatalysts with wide band gaps to visible light by Ir doping
Akihide Iwase, Kenji Saito, Akihiko Kudo
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2009**, 82, 514-518.
(査読有)

8. Nanocrystalline $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ photocatalyst prepared by a polymerizable complex method in the presence of Cs_2CO_3 flux for water splitting
Yugo Miseki, Kenji Saito, Akihiko Kudo
Chem. Lett. **2009**, 38, 180-181. (査読有)

9. 齊藤 健二, 工藤 昭彦
水からのソーラー水素製造のための粉末光触媒の開発
太陽エネルギー, 2009, 35, 21-25. (査読無)

10. 齊藤 健二, 工藤 昭彦
水からのソーラー水素製造を目指した光触媒の開発
ペトロテック, 2009, 32, 745-749. (査読無)

11. 佐々木 康吉, 齊藤 健二, 工藤 昭彦
水からのソーラー水素製造のための光触媒の開発
燃料電池, 2009, 8, 163-167. (査読無)

[学会発表] (計5件)

1. 異なる直径を有するナノ細線状半導体の合成と光触媒特性
齊藤 健二, 工藤 昭彦
日本化学会第90春季年会
2010年3月27日
近畿大学
2. ナノワイヤー形状を有するニオブ酸銀の合成と光触媒活性
古閑 一則, 齊藤 健二, 工藤 昭彦
日本化学会第90春季年会
2010年3月27日
近畿大学
3. ナノワイヤー構造を有する可視光応答性複合酸化物光触媒の合成

齊藤 健二, 工藤 昭彦
第104回触媒討論会
2009年9月30日
シーガイヤ, 宮崎大学

4. LiNbO_3 ナノワイヤーの調製と光触媒特性
古閑 一則, 齊藤 健二, 工藤 昭彦
第104回触媒討論会
2009年9月30日
シーガイヤ, 宮崎大学

5. ニオブを基盤とした複合酸化物半導体ナノワイヤーの合成と光触媒特性
齊藤 健二, 工藤 昭彦
光がかかわる触媒化学シンポジウム
2009年6月5日
東京工業大学

[図書] (計0件)
[産業財産権]
○出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者

()

研究者番号：

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：