

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14769

研究課題名（和文）光エネルギーにより液-液相間を行き来する電子輸送システムの開発

研究課題名（英文）Development of a photoinduced electron transportation system by using liquid-liquid phase migration

研究代表者

中田 明伸（Nakada, Akinobu）

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号：20845531

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、有用生成物を得る還元反応と水の酸化反応を相分離したそれぞれ異なる溶媒で進行させることで反応場を分離した新しい光触媒システムを構築し、水を電子源とした人工光合成反応を高効率化することを目的とした。相間移動型電子メディエーターを用いた有機相における還元的カップリング反応、および水相における光触媒的水の酸化反応を実証した。適切な光触媒を用いることで、還元反応では電子を供与したメディエーターが水相へ移動し水の酸化に必要な電子受容を行い、再び有機相へと移動する相間移動型電子メディエーターとして機能することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した光触媒システムは、反応溶液の相分離を利用して酸化と還元反応の反応場を分離することで選択的な光電子伝達経路を与える「仕組み」を与えるものである。今後、本システムのさらなる改良により、電極や導線を必要としない水を電子源とした様々な分子変換反応の実現に向けた光触媒システムの提案に結びつくものと期待される。

研究成果の概要（英文）：In this research, we constructed a new photocatalytic system in which the reaction field is separated by conducting the reduction reaction to produce useful products and the oxidation reaction of water in different phase-separated solvents, and we developed an artificial photosynthesis reaction using water as an electron source. We demonstrated a reductive coupling reaction in the organic phase using a phase-transfer electron mediator and a photocatalytic water oxidation reaction in the aqueous phase. In this reaction, the mediator that donates electrons moves to the aqueous phase, accepts the electrons necessary for water oxidation, and functions as a phase-transfer electron mediator that moves back to the organic phase.

研究分野：光触媒化学

キーワード：光触媒 人工光合成 光電子移動 金属錯体 半導体

## 1. 研究開始当初の背景

太陽光をエネルギー源とした CO<sub>2</sub> の還元資源化は、増加の一途を辿る CO<sub>2</sub> の削減と高価値炭素資源の獲得を一挙に実現できる可能性を秘めている。このような人工光合成反応の実用化に向けて、光エネルギー変換とグリーンケミストリー双方の観点から「水を電子源として用いた CO<sub>2</sub> 還元系」の構築が必須である。近年、高効率な水を電子源とした CO<sub>2</sub> 還元の実現に向けて、天然光合成の Z-スキーム機構に倣い、酸化・還元反応にそれぞれ異なる 2 種類の光触媒を組み合わせて用いる人工 Z-スキーム系が精力的に研究されている。現状、高効率 Z-スキーム反応の実現に必要な、光触媒間の電子伝達の効率向上に向けて光電気化学的な反応システムの開発が進められている。しかしながら、これらのアプローチは外部エネルギーの投入や成膜によるコストアップのジレンマを抱えている。

一方シンプルな Z-スキーム系として、2 種の光触媒と可逆な酸化還元特性を有する I/IO<sub>3</sub><sup>-</sup> や Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> などのレドックス試薬を共存させるだけのシンプルな反応系により水の完全分解が進行することが、阿部ら[*Chem. Phys. Lett.* **2001**]、工藤ら[*Chem. Lett.* **2004**]によって 2000 年代初頭に報告された。それ以降、日本国内のみならず世界中でこのレドックスメディエーターシステムが広く採用されている。しかし、このシステムには「電子移動の向き」を規定する仕組みが備わっていないため、目的とは逆向きの電子伝達が容易に進行してしまうことによる致命的な光エネルギー変換効率の低下を原理的に避けることが困難である。以上の背景から、人工光合成系の高効率化に向けて PS I および II の役割を担う光触媒間の電子伝達に方向選択性を付与する「仕組み」をどのように人工的に構築できるかが学術的「問い」であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、反応溶液の相分離を利用して酸化と還元反応の反応場を分離することで選択的な光電子伝達経路を与える「仕組み」を構築することにより、人工光合成反応の中でも高難易度と位置付けられている、電極や導線を必要としない水を電子源とした還元反応を駆動する新たな光触媒システム(図 1)を創成することを目指した。

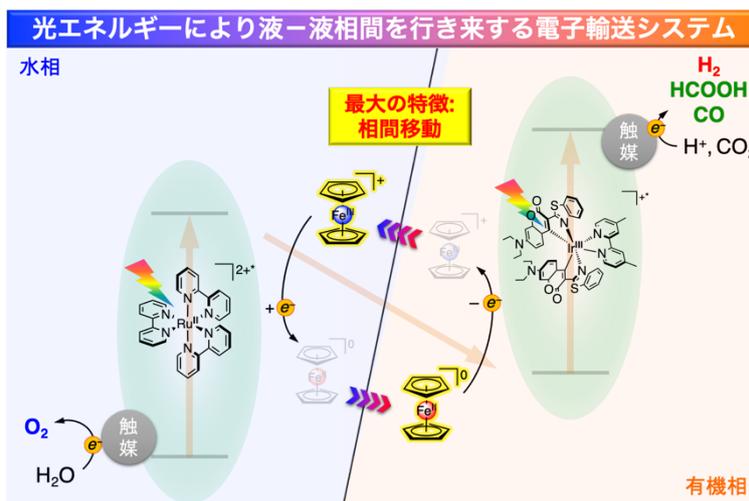


図 1. 目的とする「液-液相間を行き来する電子輸送システム」

## 3. 研究の方法

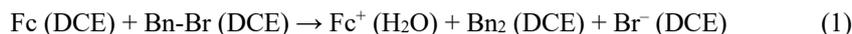
本研究では、(1) 液-液相界面を方向選択的に移動する電子伝達体光エネルギー変換効率低下の原因となる逆電子移動過程を空間的に排除すること、および(2) 酸化と還元的光触媒反応場の分離によって水中で機能することが困難な還元反応を有機溶媒相で機能させることに注力した。本研究のカギとなるのは「液-液相間を行き来する分子性電子輸送システム」の構築である。目指す反応系では、水溶性の高いフェロセニウムカチオン(Fc<sup>+</sup>)が水相で水の酸化光触媒から電子を受け取り難水溶性のフェロセン(Fc)となると速やかに有機溶媒相へと移動し、還元反応を進行する光触媒へと輸送することで水を電子源とした還元的分子変換が完結する。このような新しい光触媒システムを構築するために、本研究では課題 1: 相間移動共役型光電子移動に基づいた光還元システム及び課題 2: 相間移動共役型光電子移動に基づいた水の光酸化システムの構築を段階的に遂行した。

## 4. 研究成果

### 課題 1: 相間移動共役型光電子移動に基づいた光還元システム [*Dalton Trans.* **2022**, *51*, 9467]

有機相に高い溶解性を有し、有機相に選択的に分配される還元体 Fc を還元剤とした、臭化ベンジルの還元的カップリング光触媒反応をジクロロエタン-水二相溶液系で試みた。可視吸収、発光、電気化学測定の結果から、光増感 Ir 錯体の励起状態に Fc が電子供与可能であり、電子を受容した Ir 増感錯体は臭化ベンジルを熱力学的に還元可能であることを確認した。Fc, Ir 増感錯

体, および臭化ベンジル(Bn-Br)を溶解したジクロロエタン(DCE)溶液に H<sub>2</sub>O を積層 (1:1, v/v) した二相溶液に対して可視光を照射すると、光照射に伴って H<sub>2</sub>O 相にフェロセニウム Fc<sup>+</sup> (λ<sub>max</sub> = 620 nm)が生成するとともに、DCE 相にはジベンジル(Bn<sub>2</sub>)が生成した(図 2, 式 1)。



一方、水を積層しない単一 DCE 溶液では一切反応が進行しなかった。このことから、Fc が電子供与後に生成する Fc<sup>+</sup>が水相に分配されることで空間的に逆電子移動を抑制したことが強く示唆された(図 2)。Fc<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>を添加して光照射を行うと Bn<sub>2</sub> がほとんど生成しなかった(図 2)。これは、有機相に分配される Fc<sup>+</sup>により有機相中での逆電子移動が促進され、光触媒反応が失活したことを強く示唆する結果である。一方で、系中に NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup>を添加して同様に光照射をすると、ジベンジルの触媒回転数が約 4 倍に向上した。これは、光誘起電子移動により DCE 相に生成する Fc<sup>+</sup>の水相への相間移動駆動力 (ΔG<sub>DCE→H<sub>2</sub>O</sub>) が、Br<sup>-</sup>の存在により増大したことに起因する。以上の実験事実は、逆電子移動の原因となる Fc<sup>+</sup>を光反応相 (DCE)から水相へと移動させることが目的の光触媒反応進行に必須であることを示している。また、Fc<sup>+</sup>の相間物質移動平衡を変調するイオン種の添加により、相間物質移動制御に基づく光触媒活性向上を実証した。

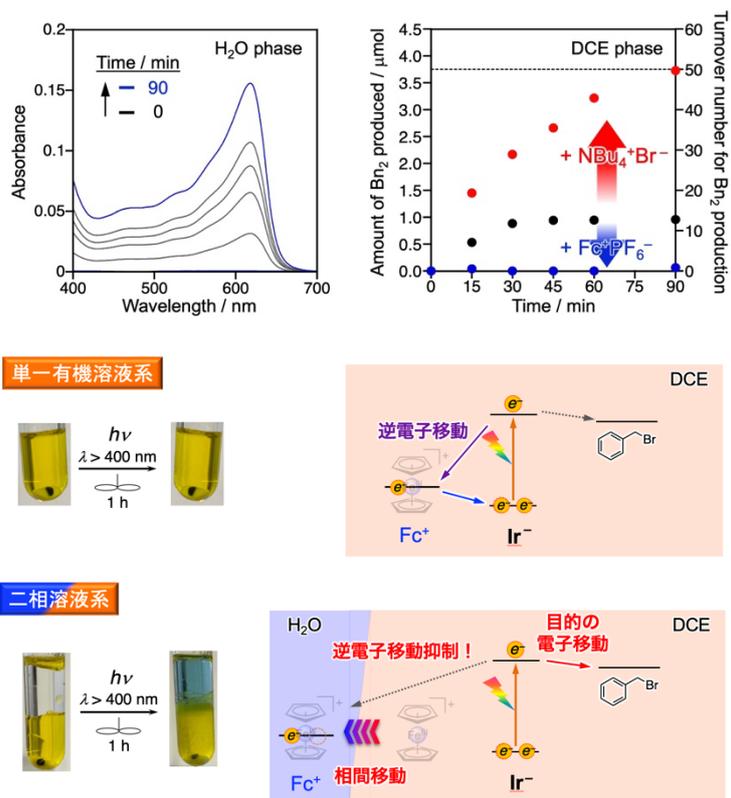
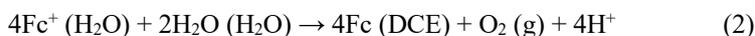


図 2. (上) 二相溶液系における光触媒的 Fc<sup>+</sup>およびジベンジル生成、(中,下) 想定される光誘起電子移動と逆電子移動、相間移動プロセス

## 課題 2: 水を電子源とした相間移動型電子伝達体の再生

課題 1 において、有機溶媒相における還元的光レドックス触媒反応に成功した。本反応に伴い水相に生成した Fc<sup>+</sup>を、光触媒的に水を電子源として還元し、Fc を再生することができれば、水を電子源とした Z-スキーム型の光レドックス触媒反応を実証可能であると考えられる、そこで、半導体光触媒を用いた Fc<sup>+</sup>を電子受容体とする水の酸化反応を検討した。我々が開発した半導体光触媒を分散した、酸化体 Fc<sup>+</sup>を含む水溶液に可視光を照射すると、光照射に伴って気相に O<sub>2</sub> が生成した。一方で水溶液中の Fc<sup>+</sup>が減少し、反応水分散液からジクロロエタンで抽出すると対応する両論の Fc (λ<sub>max</sub> = 430 nm) が確認された(図 3, 式 2)。



このことから、触媒の光励起により生じた正孔が H<sub>2</sub>O を酸化し O<sub>2</sub> を生成する一方、励起電子が Fc<sup>+</sup>を還元し、Fc が生成したと考えられる。水の酸化に伴い再生した Fc を電子供与体として利用して有機相において還元反応を進行させることができれば、二相分離型反応場と相間移動型電子伝達体により様々な還元的光触媒反応の実現が期待される。

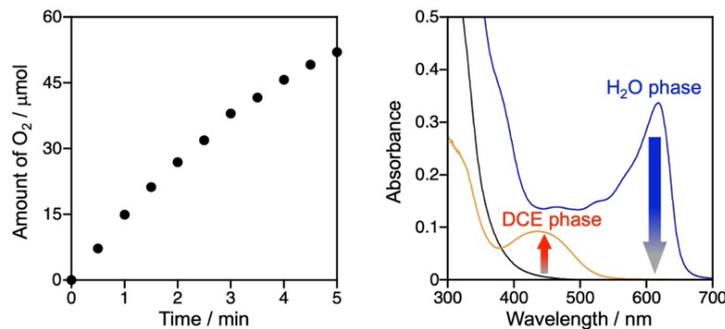


図 3. Fc<sup>+</sup>を電子受容体とした(左)水の酸化による O<sub>2</sub> 生成および (中,下) Fc の再生

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Itagaki Ren, Takizawa Shin-ya, Chang Ho-Chol, Nakada Akinobu	4. 巻 51
2. 論文標題 Light-induced electron transfer/phase migration of a redox mediator for photocatalytic C-C coupling in a biphasic solution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 9467 ~ 9476
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2DT01334G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakada Akinobu, Miyakawa Ryuichi, Itagaki Ren, Kato Kosaku, Takashima Chinami, Saeki Akinori, Yamakata Akira, Abe Ryu, Nakai Hiromi, Chang Ho-Chol	4. 巻 10
2. 論文標題 Photoexcited charge manipulation in conjugated polymers bearing a Ru(II) complex catalyst for visible-light CO <sub>2</sub> reduction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 19821 ~ 19828
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2TA02183H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 5件／うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Akinobu Nakada
2. 発表標題 Metal Complex/Semiconductor Hybrid Photoelectrocatalysts and Photocatalysts for CO <sub>2</sub> Reduction
3. 学会等名 2023 MRS Fall Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Akinobu Nakada
2. 発表標題 Light-Driven CO <sub>2</sub> Fixation/Conversion by Designed Molecular Assemblies
3. 学会等名 13th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 板垣 廉、中田 明伸、鈴木 肇、富田 修、張 浩徹、阿部 竜
2. 発表標題 非混和性二相溶液間を自発的に移動する電子伝達体により水の酸化と統合された新規光触媒反応系の開発
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Ren Itagaki, Akinobu Nakada, Hajime Suzuki, Osamu Tomita, Ho-Chol Chang, Ryu Abe
2. 発表標題 Photocatalytic Reductive C-C Coupling Driven by Light-Induced Electron Transfer/Phase Migration of a Redox Mediator in a Biphasic Solution
3. 学会等名 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ren Itagaki, Akinobu Nakada, Hajime Suzuki, Osamu Tomita, Ho-Chol CHANG, Ryu Abe
2. 発表標題 Photocatalytic Reactions Using Water as an Electron Source Driven by Phase-Migrating Electron Mediators
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 板垣 廉、中田 明伸、鈴木 肇、富田 修、張 浩徹、阿部 竜
2. 発表標題 フェロセニウム/フェロセンの二液相間電子伝達により駆動する水を電子源とする光触媒反応
3. 学会等名 第34回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ren Itagaki, Akinobu Nakada, Ho-Chol Chang, Ryu Abe
2. 発表標題 Construction of a biphasic photocatalytic system driven by electron mediators migrating across liquid-liquid interphase
3. 学会等名 31th International Conference on Photochemistry (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Akinobu Nakada
2. 発表標題 Design of photocatalyst materials for solar hydrogen production and carbon dioxide conversion
3. 学会等名 3rd Japanese-American-German Frontiers of Science Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akinobu Nakada
2. 発表標題 Charge transportation system based on photoredox-directed phase migration in photocatalysis
3. 学会等名 UNIST-KU Symposium in 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akinobu Nakada
2. 発表標題 Design of Z-scheme photocatalysis for light-to-chemical conversion
3. 学会等名 7th Catalysis and Chemical Engineering Conferences (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 板垣 廉・中田 明伸・阿部 竜・張 浩徹
2. 発表標題 相間移動型電子メディエーターを介した水を電子源とする光触媒反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 板垣 廉・中田 明伸・阿部 竜・張 浩徹
2. 発表標題 フェロセニウム/フェロセン型電子伝達体のレドックス誘起相間移動により駆動する光触媒システムの構築
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 板垣 廉・中田 明伸・阿部 竜・張 浩徹
2. 発表標題 フェロセニウム/フェロセン型電子伝達体の相間移動により駆動する光触媒反応
3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 板垣 廉・中田 明伸・阿部 竜・張 浩徹
2. 発表標題 フェロセニウムを電子受容体とした二相溶液における水の光酸化反応
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ren Itagaki, Akinobu Nakada, Shin-ya Takizawa, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Light-Induced Electron Transfer/Phase Migration of a Redox Mediator for the Photocatalytic C-C Coupling in a Biphasic Solution
3. 学会等名 8th Asian Conference On Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>中田明伸 個人ホームページ  <a href="https://sites.google.com/view/akinobunakada-web/home?authuser=0">https://sites.google.com/view/akinobunakada-web/home?authuser=0</a></p>
---

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------