

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620148

研究課題名(和文)新規ポルフィリン誘導体-水分解触媒連結分子による光駆動型物質変換系の開発

研究課題名(英文) Novel porphyrin sensitizer-water splitting catalyst hybrids for light-driven material conversion

研究代表者

今堀 博 (IMAHORI, HIROSHI)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・教授

研究者番号：90243261

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：人工光合成を用いたエネルギー技術を確立するため、1)世界最高レベルの触媒回転数と触媒回転頻度を有する光増感型水分解触媒の開発、2)上記光増感型触媒を基にした人工光合成水分解デバイスの構築と高効率な物質変換系の実現、を目指した。高い酸化能力を有する一連のポルフィリン誘導体を合成し、光励起により電子移動が可能であること、生成した酸化状態が高い酸化力を有することを証明した。一方、Licheng Sunらが開発した世界最高レベルの水分解触媒活性を有するルテニウム錯体を合成し、両者を半導体電極に共吸着させた光電気化学セルを構築した。その結果、光駆動による水分解触媒反応が起こっていることを確認できた。

研究成果の概要(英文)：To establish methodology for light-driven water splitting, we have focused on the creation of highly efficient water splitting catalyst driven by light as well as the fabrication of the corresponding photoelectrochemical cell for material conversion. First, we synthesized a series of porphyrins with high oxidizing power for extracting multi-electron from the water splitting catalyst with water. Second, ruthenium complexes as the water splitting catalyst were prepared. Finally, they were assembled onto a semiconducting electrode, which was found to exhibit the capability of light-driven water splitting.

研究分野：有機化学

キーワード：人工光合成 ポルフィリン 水分解 ルテニウム錯体 電子移動

1. 研究開始当初の背景

光照射によって水を分解し電子を取り出して、二酸化炭素還元、水素製造などを行う人工光合成水分解技術は、太陽光エネルギーの有効利用が可能となるため、将来的なエネルギー問題の解決に有力な技術であると期待されている。しかし、その現状における光エネルギー変換効率は実用化には遠く及ばず、更なる技術改良・ブレークスルーが求められている。このような中で、水の酸化による電子取り出しは、人工光合成水分解技術の鍵となる反応段階であるため近年注目を集めている。この反応の人工的な達成に向けて種々の触媒が研究されており、スウェーデンの L. Sun らは、化学的強酸性酸化条件においてではあるが水分解による酸素発生効率が植物光合成系に匹敵する Ru 触媒を最近報告している (*Nature Chem.* **2012**, *4*, 418)。

このような背景の中で申請者は、光増感剤を導入して電子移動を最適化した光触媒を利用すれば人工光合成水分解の効率が大幅に向上し得ると考え、本研究を着想した。申請者である今堀は、これまでも人工光合成系や色素増感太陽電池の発展において顕著な貢献を行ってきており、多くの重要な知見を見出してきたとともに(例えば、総説 *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1809)、天然系に匹敵する光誘起電荷分離を人工的に再現することにも成功している(*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6617)。

2. 研究の目的

本研究では設定期間内に、世界最高レベルのターンオーバー数とターンオーバー頻度を有する光増感型水分解-酸素発生触媒の開発を行い、その光増感型触媒を利用した人工光合成水分解デバイスの構築による光エネルギーの高効率な取り出し技術の確立を目

標とした。

- 1) 世界最高レベルの触媒回転数 (=ターンオーバー数) とターンオーバー頻度を有する光増感型水分解触媒の開発
- 2) 上記光増感型触媒を基にした人工光合成水分解デバイスの構築と高効率な物質変換系の実現

本目標達成のために、ジアザポルフィリンを主とした新規ポルフィリン誘導体を光増感作用の鍵分子として用いた光増感型触媒の開発から行い、光増感型触媒による水分解-電子移動回路の構築と光電気化学特性評価までを行うこととした。従って、本研究成果はエネルギー材料分野の進展のために必要な基礎的知見を与えるものである。

3. 研究の方法

一連のポルフィリン化合物は既知の方法に従って合成し、カラムクロマトグラフィーによって分離・精製を行った。化合物の同定は¹H-NMR、質量分析法、赤外分光法、元素分析などを駆使して行った。ナノ秒時間分解過渡吸収測定は既存の設備を利用し、ピコ秒時間分解過渡吸収測定および蛍光寿命測定はフィンランドタンペレ工科大学のトカチェンコ教授らのグループとの共同研究で行った。光電気化学測定は湿式3極系で作用電極に電位を印加しながら光照射下で行った。

4. 研究成果

本研究は、人工光合成水分解を用いたエネルギー技術を確立するため、1) 世界最高レベルの触媒回転数と触媒回転頻度を有する光増感型水分解触媒の開発、2) 上記光増感型触媒を基にした人工光合成水分解デバイスの構築と高効率な物質変換系の実現、を目指

した。まず、水酸化可能な高い酸化能力を有する新規ポルフィリン誘導体の合成を行い、さらに光誘起電子移動により対応するポルフィリンラジカルカチオンが生成可能かの確認を行った。具体的には高い酸化能力を有する亜鉛ジアザポルフィリンなどの一連のポルフィリン誘導体を合成し、光励起により電子移動が可能であること、生成した酸化状態が高い酸化力を有することを証明した。

一方、Licheng Sun らが開発した世界最高レベルの水分解触媒活性を有するルテニウム錯体を合成し、両者を酸化スズ、酸化チタンなどの半導体電極に共吸着させた光電気化学セルを構築した。その結果、光駆動による水分解触媒反応が起こっていることを確認できた。

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 2 件)

- 1) Photophysical and Photoelectrochemical Properties of Diazaporphyrin-Fullerene Dyad, Masanori Yamamoto, Yuta Takano, Yoshihiro Matano, Kati Stranius, Nikolai V. Tkachenko, Helege Lemmetyinen, and Hiroshi Imahori, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 1808-1820 (2014).
- 2) How to Achieve Efficient, Multi-electron Extraction from Water Photochemically? Hiroshi Imahori, *ChemSusChem* (Viewpoint), **8**, 426-427 (2015).
- 3) Porphyrins as Excellent Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Developments and Insights, Tomohiro Higashino and Hiroshi Imahori, *Dalton*

Trans. (Perspectives), **44**, 448-463 (2015).

[学会発表] (計 1 件)

Synthesis and Photophysical and Photoelectrochemical Properties of Diazaporphyrin-Fullerene Linked Dyad, Masanori Yamamoto, Yuta Yakano, Yoshihiro Matano, Kati Stranius, Nikolai V. Tkachenko, Helege Lemmetyinen, and Hiroshi Imahori, 225th Meeting of The Electrochemical Society, Orlando, USA, May 11-15, 2014.

[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：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今堀 博 (IMAHORI, Hiroshi)
京都大学・物質-細胞統合システム拠点・
教授

研究者番号：90243261

(2)研究分担者

高野勇太 (TAKANO, YUTA)
京都大学・物質-細胞統合システム拠点・
特定拠点助教

研究者番号：60580115

(3)連携研究者

該当なし ()

研究者番号：