

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 15 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620154

研究課題名(和文)有機微粒子を用いた水素発生光触媒系の開発

研究課題名(英文)Development of Catalytic Hydrogen Evolution Systems Using Organic Nanoparticles

研究代表者

大久保 敬(Ohkubo, Kei)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00379140

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)：SWCNTsのベンゼン分散液にパルスレーザー光を照射すると効率的に水素が発生し、2時間のレーザー光照射における発生量は100  $\mu\text{mol}$ に達した。初期の水素発生速度はレーザー光強度の4乗に比例し水素発生の量子収率は最大130%と非常に高い値を観測した。次に、リチウムイオン内包フラーレンの水分散液に、窒素雰囲気下パルスレーザー光を照射することで、平均30 nmの大きさにナノ粒子化した高分散水溶液が得られた。酸素飽和重水溶液中、このナノ粒子の一重項酸素生成の量子収率は55%に達した。以上の結果より、ナノカーボンレーザー光で高分散化させることによって、新しい機能が創出されることを見いだした。

研究成果の概要(英文)：Metal-free photocatalytic hydrogen evolution occurred efficiently in benzene containing single-walled carbon nanotubes under laser irradiation at 532 nm with an extremely high turnover number of 2 000 000 and a high quantum yield of 130%. Laser pulse irradiation of a deaerated aqueous solution containing the solid state lithium ion-encapsulated fullerene resulted in the formation of highly dispersed nano-aggregates (Li+@C60)<sub>n</sub>. Photoirradiation of an O<sub>2</sub>-saturated D<sub>2</sub>O solution containing (Li+@C60)<sub>n</sub> gave singlet oxygen with 55% quantum yield, leading to efficient double-stranded DNA cleavage. In conclusion, highly dispersed nanocarbons have new catalytic properties for hydrogen evolution and singlet oxygen generation.

研究分野：有機光触媒

キーワード：光触媒 電子移動 レーザー光 ナノカーボン フラーレン ナノチューブ 一重項酸素 水素発生

1. 研究開始当初の背景

水素は燃焼後に水しか排出しないクリーンなエネルギー媒体として注目されているが、現在の工業的な製造法は、主に炭化水素の水蒸気改質である。この方法では副生成物として温室効果ガスである二酸化炭素が発生する点や、高温条件を必要とすることからエネルギー大量消費型のプロセスである点が問題となっている。そのため、よりクリーンで高効率な水素発生反応が望まれており、その一つに光エネルギーを直接化学エネルギーへと変換する光水素発生反応がある。光エネルギーを用いた水素発生反応の例は多くあるが、そのほとんどは白金などの金属や半導体を触媒として用いており、有機化合物を光触媒として使用している報告例はなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、メタルフリー有機ナノ微粒子による水素発生触媒系の開発である。本目的を達成するために、まず、ピレンを含む溶媒に光照射を行うことで、有機ナノ微粒子を作製する。得られたナノ微粒子を光触媒とし、光水素発生反応について検討を行う。有機ナノ微粒子はピレン以外にも検索を行い、より高活性な有機ナノ微粒子の作成方法を模索する。次に水溶性置換基を有する炭化水素をナノ微粒子化し、その高分散溶液を調製し、水中で機能する水素発生触媒系を開発する。反応機構の解析はレーザーフラッシュ過渡分光法やESRを用いた中間体の検出、ガスクロマトグラフィー等を用いた生成物の分析により行い、さらに光触媒反応の最適化を目指す。

3. 研究の方法

本研究は以下の手順で実施した。

- (1) 有機溶媒中で高分散性を有する有機ナノ微粒子の調製
- (2) 有機ナノ微粒子を用いて水素発生光触媒活性の検討
- (3) 溶媒、ナノ微粒子の前駆体の組み合わせの調査を行い、水素発生光触媒系の最適化
- (4) 水中で高分散性を有する有機ナノ微粒子を調製して、水からの水素発生光触媒系の構築

4. 研究成果

ナノカーボン材料は高い導電性や化学的、熱的安定性といった他の材料には見られない特徴を有しており、従来の金属触媒の代替や高効率なエネルギー変換・貯蔵の材料としての応用が広く研究されている。単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) は電極触媒の担体などに利用されているものの、光励起特性に乏しく光触媒としては利用されていない。ナノカーボンレーザー光のような光子密度が高い光源を用いた場合に2

光子励起が起こり、特異な反応性を示すと予想されるが、光触媒反応に応用した例は報告されていない。本研究ではカーボンナノチューブやピレン分子を前駆体とする微粒子を光触媒とし、レーザー光による2光子励起を用いることでベンゼンやシクロヘキサン、水といった各種溶媒から水素が発生することを見出した。また、レーザー光照射によりナノカーボンの微粒子が得られることを見出し、レーザー光照射により分散させたリチウムイオン内包フラーレンを用いた水中での一重項酸素生成も行った。

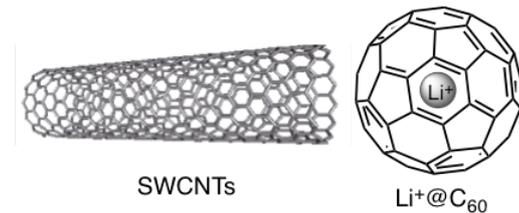
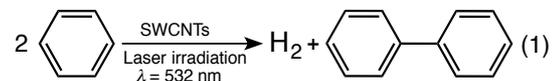


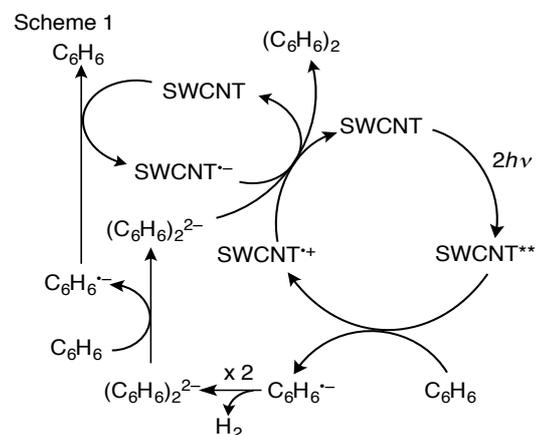
図1 本研究で使用したカーボンナノ材料

(1) カーボンナノチューブを光触媒とする水素発生反応

SWCNTsのベンゼン分散液 (0.15 mg, 2.5 mL) にパルスレーザー光 ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) を照射すると効率的に水素が発生し、2時間のレーザー光照射における発生量は  $100 \mu\text{mol}$  に達した。また、反応溶液のGC-MS、HPLC分析によりビフェニルおよびターフェニルの生成が確認され、同時に水素が生成していることが分かった (式1)。初期



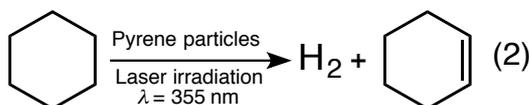
の水素発生速度はレーザー光強度の4乗に比例し、4光子が関与する反応であることがわかった。また、 $82 \text{ mJ pulse}^{-1}$  のレーザー光強度における水素発生量子収率は130%となった。水素発生メカニズムは次のように考えられる (スキーム1)。カーボンナノチューブが2光子吸収により励起



され、この励起状態がベンゼンを1電子還元する。生じたベンゼンラジカルアニオンは2分子でダイマー化し水素発生を伴いながらピフェニルのジアニオンを生成する。このジアニオンが再びベンゼンを還元し、生成したラジカルアニオン同士のカップリングによりさらに水素が発生する。このようなサイクルが連鎖的に起こることにより量論量以上の水素が発生し、量子収率が100%を越えたと考えられる。また、本水素発生系では2光子励起で生成するベンゼンラジカルアニオンを2分子必要とするため合計4光子が必要になる。

## (2) ピレンを有機光触媒前駆体とする水素発生反応

ピレンのシクロヘキサン溶液 (0.12  $\mu\text{mol}$ , 2.5 mL) にパルスレーザー光 ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) を照射するとピレン分子が凝集した微粒子が生成した。動的散乱測定より、反応時間とともに粒子は大きくなり 90 分のレーザー光照射後の粒子径は 1100 nm に成長することがわかった。さらに、紫外可視吸収スペクトルの変化、溶液の TEM 画像測定からも粒子の生成が確認できた。また、微粒子の生成に伴い水素が触媒的に発生し、7 時間のレーザー光照射による水素の発生量は 250  $\mu\text{mol}$  となり、仕込みピレン基準のターンオーバー数は 2000、水素発生量子収率は 7.9% であった (式 2)。シクロヘキサ



ンの代わりに重シクロヘキサンを用いた重水素ラベル実験では  $\text{H}_2$  ではなく  $\text{HD}$ 、 $\text{D}_2$  が発生し、水素源はピレンではなく溶媒のシクロヘキサンであることがわかった。また、水素発生量はレーザー光強度の 2 乗に比例していることから、2 光子励起により反応が進行していると考えられる。

## (3) レーザーパルス光照射により高分散化されたリチウムイオン内包フラーレンナノ粒子を用いた水中一重項酸素生成

リチウムイオン内包フラーレン ( $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ ) の水分散液に、窒素雰囲気下パルスレーザー光 ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) を照射することで、平均 30 nm の大きさにナノ粒子化した高分散水溶液が得られた。酸素飽和重水溶液中、このナノ粒子 ( $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ )<sub>n</sub> の一重項酸素生成の量子収率は 55% に達した (スキーム 2)。また、( $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ )<sub>n</sub> と pBR322 DNA を含むバッファー溶液 (pH 8.0) に光照射 ( $\lambda > 380 \text{ nm}$ ) を行った後、アガロースゲル電気泳動を行った。その結果、一重項酸素により切断された DNA が検出された (図 2)。

検出された (図 2)。

## Scheme 2

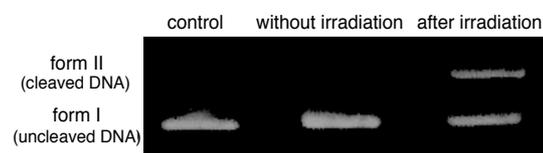
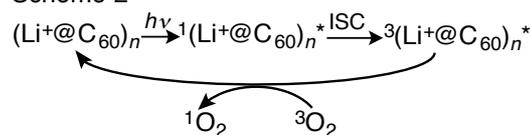


図 2 リチウムフラーレンナノ粒子による DNA 切断実験 (アガロースゲル電気泳動写真)

以上、本研究ではカーボンナノチューブやピレン分子を前駆体とする微粒子を光触媒とし、レーザー光による 2 光子励起を用いることで常温・常圧、メタルフリー条件下で水素が効率良く発生することを見出し、その反応機構を明らかにした。また、レーザー光照射により高分散化したリチウムイオン内包フラーレンを用い、水中一重項酸素生成を行った。

## 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 8 8 件)

- ① Ohkubo, K.; Kohno, N.; Yamada, Y.; Fukuzumi, S., Laser-Induced Hydrogen Evolution from Benzene and Water Using Metal Free Single-Walled Carbon Nanotubes with High Quantum Yields, *Chem. Sci.* 2015, 6, 666-674. DOI: 10.1039/c4sc02269f
- ② Ohkubo, K.; Kohno, N.; Yamada, Y.; Fukuzumi, S., Singlet Oxygen Generation from  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  Nano-Aggregates Dispersed by Laser Irradiation in Aqueous Solution, *Chem. Commun.* 2015, 51, 8082-8085. DOI: 10.1039/c5cc01885d
- ③ Ohkubo, K.; Kohno, N.; Yamada, Y.; Fukuzumi, S., Metal-free Hydrogen Evolution with Nanoparticles Derived from Pyrene via Two-photon Ionization Induced by Laser Irradiation, *Chem. Commun.* 2015, 51, 11515-11518. DOI: 10.1039/c5cc03501e
- ④ Fukuzumi, S.; Ohkubo, K., Organic Synthetic Transformations using Organic Dyes as Photoredox Catalysts, *Org. Biomol. Chem.* 2014, 12, 6059-6071. DOI: 10.1039/c4ob00843j
- ⑤ Hitosugi, S.; Ohkubo, K.; Iizuka, R.; Kawashima, Y.; Nakamura, K.; Sato, S.

Kono, H.; Fukuzumi, S.; Isobe, H., Photoinduced Electron Transfer in a Dynamic Supramolecular System with Curved  $\pi$ -structures, *Org. Lett.* 2014, 16, 3352-3355. DOI: 10.1021/ol501381x

⑥ Supur, M.; Kawashima, Y.; Larsen, K. R.; Ohkubo, K.; Jeppesen, J. O.; Fukuzumi, S., Robust Inclusion Complexes of Crown-ether-fused Tetrathiafulvalenes with  $\text{Li}^+\text{C}_{60}$  Affording Efficient Photodriven Charge Separation, *Chem.-Eur. J.* 2014, 20, 13976-13983. DOI: 10.1002/chem.201402449

⑦ Kawashima, Y.; Ohkubo, K.; Okada, H.; Matsuo, Y.; Fukuzumi, S., Supramolecular Formation of  $\text{Li}^+\text{PCBM}$  Fullerene with Sulfonated Porphyrins and Long-Lived Charge-Separation, *ChemPhysChem* 2014, 15, 3782-3790. DOI: 10.1002/cphc.201402512

⑧ Yamada, M.; Ohkubo, K.; Shionoya, M.; Fukuzumi, Photoinduced Electron Transfer in a Charge-Transfer Complex Formed between Corannulene and  $\text{Li}^+\text{C}_{60}$  by Concave-Convex  $\pi$ - $\pi$  Interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 13240-13248. DOI: 10.1021/ja505391x

⑨ Ohkubo, K.; Kawashima, Y.; Mase, K.; Sakai, H.; Hasobe, T.; Fukuzumi, S. Photoelectrochemical Properties of Supramolecular Composites of an Anionic Zinc Chlorin and  $\text{Li}^+\text{C}_{60}$  on  $\text{SnO}_2$ , *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2014, 18, 982-990. DOI: 10.1142/S1088424614500825

⑩ Supur, M.; Kawashima, Y.; Ma, Y.-X.; Ohkubo, K.; Chen, C.-F.; Fukuzumi, S., Long-Lived Charge Separation in a Rigid Pentiptycene Bis(crown ether)- $\text{Li}^+\text{C}_{60}$  Host-Guest Complex, *Chem. Commun.* 2014, 50, 15796-15798. DOI: 10.1039/c4cc07795d

⑪ Kawashima, Y.; Ohkubo, K.; Blas-Ferrando, V. M.; Sakai, H.; Font-Sanchis, E.; Ortís, J.; Fernández-Lázaro, F.; Hasobe, T.; Sastre-Santos, Á.; Fukuzumi, S., Near-Infrared Photoelectrochemical Conversion via Photoinduced Charge Separation in Supramolecular Complexes of Anionic Phthalocyanines with  $\text{Li}^+\text{C}_{60}$ , *J. Phys. Chem. B* 2015, 119, 7690-7697. DOI: 10.1021/jp5123163

⑫ Davis, C. M.; Ohkubo, K.; Lammer, A. D.; Kim, D. S.; Kawashima, Y.; Sessler, J. L.; Fukuzumi, S., Photoinduced Electron Transfer in a Supramolecular Triad Produced by Porphyrin Anion-Induced Electron Transfer from Tetrathiafulvalene Calix[4]pyrrole to  $\text{Li}^+\text{C}_{60}$ , *Chem. Commun.* 2015, 51, 6757-6760. DOI: 10.1039/c5cc03061g

⑬ Supur, M.; Kawashima, Y.; Ohkubo, K.;

Sakai, H.; Hasobe, T.; Fukuzumi, S. Graphene Oxide- $\text{Li}^+\text{C}_{60}$  Donor-Acceptor Composite for Photoenergy Conversion, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 15732-15738. DOI: 10.1039/c5cp01403d

⑭ Hitosugi, S.; Ohkubo, K.; Kawashima, Y.; Matsuno, T.; Kamata, S.; Nakamura, K.; Kono, H.; Sato, S.; Fukuzumi, S.; Isobe, H., Modulation of Energy Conversion Processes in Carbonaceous Molecular Bearings, *Chem. Asian J.* 2015, 10, 2404-2410. DOI: 10.1002/asia.201500673

⑮ Ohkubo, K.; Hasegawa, T.; Rein, R.; Solladié, N.; Fukuzumi, S., Multiple Photosynthetic Reaction Centres of Porphyrinic Polypeptide- $\text{Li}^+\text{C}_{60}$  Supramolecular Complexes, *Chem. Commun.* 2015, 51, 17517-17520. DOI: 10.1039/C5CC07203D

(他 7 3 件)

[その他]  
ホームページ等  
<http://www-etchem.mls.eng.osaka-u.ac.jp/mlset010/ohkubo/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大久保 敬 (OHKUBO, Kei)

大阪大学・大学院工学研究科・招へい教授  
研究者番号：00379140

### (2) 連携研究者

福住 俊一 (FUKUZUMI, Shunichi)

大阪大学・大学院工学研究科・名誉教授  
名城大学・理工学部・特任教授  
研究者番号：40144430