

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01952

研究課題名（和文）カーボンナイトライド集積体を基盤とした分子性光燃料生成デバイスの開発

研究課題名（英文）Development of Molecular Devices for Solar Fuels Generation based on Carbon Nitride Composites

研究代表者

酒井 健（Sakai, Ken）

九州大学・理学研究院・教授

研究者番号：30235105

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：人工光合成系の実現を志向し、酸素発生反応または二酸化炭素還元反応を低過電圧下で駆動する金属錯体触媒を開発しその反応機構を詳細に解き明かした。次に、可視光応答型のメタルフリー半導体光触媒であるカーボンナイトライドにこれらの金属錯体触媒を修飾しその機能評価を行った。犠牲試薬存在下でこれらの反応を高効率に駆動するハイブリッド光触媒の構築と実証に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素と窒素から構成される有機半導体カーボンナイトライド（C₃N₄）は、可視光を吸収し水の酸化および二酸化炭素（CO₂）還元の両反応を駆動可能なバンド構造を有する。本研究では、高活性な分子性酸素発生触媒（WOC）を開発し、C₃N₄光触媒への修飾を行った。光触媒性能試験の結果、犠牲試薬存在下で、分子性WOC修飾C₃N₄光触媒の中で最も高い触媒回転数/頻度が示された。CO₂還元触媒修飾C₃N₄光触媒の構築にも成功し、水を電子源とする人工光合成系実現への道筋をつけた。

研究成果の概要（英文）：We have developed molecular catalysts of oxygen evolution and CO₂ reduction reactions under low overpotential conditions. In addition, we elucidated the reaction mechanisms in detail with the aim of realizing artificial photosynthetic systems. Next, these molecular catalysts were physisorbed over carbon nitride (C₃N₄), a metal-free semiconductor photocatalyst responsive to visible light. It was succeeded to construct and demonstrate hybrid photocatalysts which can drive these reactions with high efficiency in the presence of sacrificial reagents.

研究分野：金属錯体化学

キーワード：人工光合成 触媒 反応機構解析 DFT計算
カーボンナイトライド ポリオキソメタレート 酸素発生反応 二酸化炭素還元反応 光

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

生命は依然人類が太刀打ちできない高度かつ巧妙に制御された物質変換系を達成した。窒素固定、光合成、炭素固定などはその代表例である。人類は長年に亘り生命現象の解明に取り組みつつ、生命を模倣あるいは凌ぐために必要となる原理・現象の解明と開拓に取り組み、かつ、生活を豊かにする科学技術の開発に専心してきた。同様の観点から、研究代表者らは金属錯体を基盤とした可視光照射下における水からの酸素発生反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)、並びに、それを利用した H_2 、 CO 、 HCOOH などの光燃料製造、すなわち人工光合成に関する研究を多角的に展開し、同分野の発展に大きく貢献してきた。特に、生命系に迫る分子性化合物として光捕集能と触媒作用の両者を兼ね備えた光分子デバイスの開発を世界に先駆けて達成し (Sakai et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 4926)、その後、光電子移動反応と触媒活性の制御要因について綿密な研究を展開してきた。しかしながら、依然酸化側と還元側の両触媒反応を組み合わせた、より具体的に実用化を見据えた分子性組織体の創出には至っていない。

2. 研究の目的

水からの酸素発生反応と物質還元過程を同一の人工組織体で駆動できる、すなわち、より生命系に近い人工光合成デバイスの開発を志向し研究を行った。さらに、光触媒と錯体触媒系を接合し、実際に機能するために必要となる各種の鍵因子を解明することを目的とし、研究を推進した。その際、以下に述べるように、本課題では実用化を見据えるという観点から、貴金属フリーかつ環境にやさしい材料として近年注目されるカーボンナイトライド (C_3N_4) を光捕集部に組み込み、そのマクロ積層特性を利用して単一組織体として反応場を構築した。

3. 研究の方法

カーボンナイトライド光触媒は既報の方法を参考に合成した。種々の金属錯体触媒は、文献法並びに新規の合成法にて合成し、を行った。合成した化合物は、 ^1H NMR、単結晶 X 線構造解析、ESI-MS、MALDI-TOF MS、元素分析、EDX、XPS などで同定を行った。その触媒機能については、ガスクロマトグラフィーによるガス定量、電気化学測定、ストップフロー装置を用いた分光測定等の多角的なアプローチで評価を行った。

4. 研究成果

a) 二酸化炭素還元反応に関する研究

本研究では、光触媒としてカーボンナイトライド (C_3N_4)、 CO_2 還元触媒として種々のコバルト錯体触媒をそれぞれ合成した。まず、 CO_2 飽和 NaHCO_3 水溶液において、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ または Cu 錯体を光増感剤として用い、犠牲還元試薬としてアスコルビン酸の存在下でコバルト錯体の触媒機能を評価した。この条件下では、4 時間の可視光照射で比較的高い触媒回転数と選択性 ($\text{TON} = 940$, $\text{Sel}_{\text{CO}} = 79\%$) で一酸化炭素 (CO) を発生し、本錯体触媒が CO_2 還元の電極触媒として機能することが示された。次に、この錯体触媒を C_3N_4 上に固定化し、このハイブリッド系の触媒性能を評価した。犠牲還元試薬存在下、様々な条件下でもこのハイブリッド系は触媒活性を示さなかったことから、最初に評価を行ったコバルト錯体を触媒とする CO_2 還元の過電圧は、比較的大きいことが示唆された。この解釈の妥当性を確認するため、比較的小さな過電圧を有することが期待された別の CO_2 還元錯体触媒を合成し、ハイブリッド系へと展開した。 C_3N_4 /新規コバルト錯体触媒ハイブリッド系に対し、有機溶媒中犠牲還元試薬存在下で CO_2 雰囲気下で可視光を照射したところ、大変興味深いことに CO_2 還元に伴う CO の生成が観測された。

他方、ジアザピリジノファン (dapp) 錯体を触媒とした光二酸化炭素 (CO_2) 還元系 (図 1)

において、計算化学的手法を用いた反応機構解析を行い、新たな反応機構を見出すことに成功した¹⁾。以前構築した光化学的 CO_2 還元反応系では、 $\text{Fe}(\text{dapp})$ が高い触媒活性を示した一方で、 $\text{Co}(\text{dapp})$ は初期の触媒活性が最も高いものの、約一時間の光照射でその活性を失い、 $\text{Ni}(\text{dapp})$ は触媒活性を示さなかった。そこで、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて、各錯体の触媒反応機構解析を試み、その触媒活性制御に寄与する反応中間体、および反応経路について調査した。想定しうる反応中間種に対して計算を行い、 $\text{Fe}(\text{I})$ への CO_2 付加過程では、

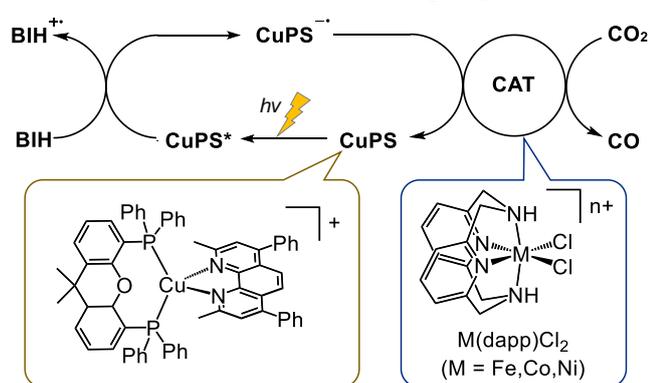


図 1. CuPS および $\text{M}(\text{dapp})$ を用いた光化学的 CO_2 還元反応

Fe(dapp)は異なる d 軌道に由来する複数の分子軌道の求核攻撃により進行する機構を新たに見出した。また、CO₂ 付加体は CO₂ が Fe 中心に side-on で配位した構造が最も安定であり、後続のプロトン付加反応に優位に寄与していることが判明した。さらに後続反応の計算を進め、触媒反応機構の全容解明に成功した (図 2)。また、Ni および Co(dapp)についても計算を行った結果、M(I)(dapp)(CO)種 (M=Ni, Co) が反応の dead-end 種となることで触媒反応が不活性化しているが強く示唆された。

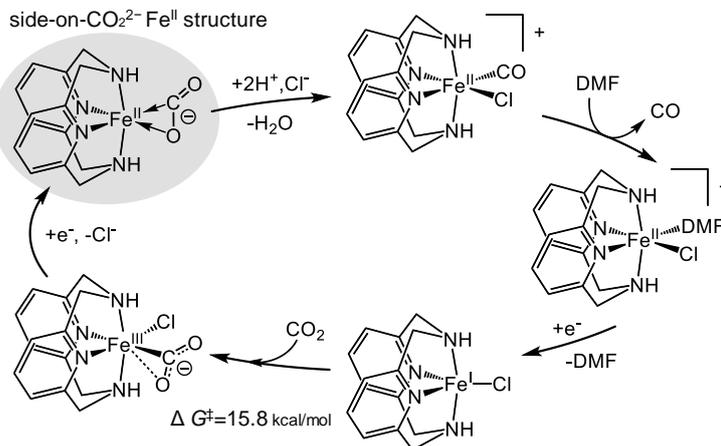


図 2. Fe(dapp)による CO₂還元触媒反応機構

b) 水を電子源とする人工光合成系の構築を志向した酸素生成反応に関する研究

最小分子量のポリオキシメタレート (POM) 型酸素発生触媒である単核コバルトポリモリブデン酸 (Co-POM-Mo) に着目し、詳細な反応機構解析によって酸素発生反応の律速段階が分子内 O-O 結合形成過程 (*i*-I2M) によって進行することを明らかにした²⁾。また、この反応が POM 骨格内にあらかじめ存在する架橋酸素原子間の O-O 結合形成に基づく新たな反応機構であることを見出すことに成功した²⁾。

具体的には、Co-POM-Mo および特に酸素発生反応の律速過程として知られる O-O 結合過程に着目し、反応機構の解明を目的とし、速度論的解析、同位体標識法、DFT 計算による網羅的な機構的研究を行った。

まず、ストップフロー分光光度法を用い、Co-POM-Mo と犠牲酸化剤である [Ru^{III}(bpy)₃]³⁺ の混合による酸素発生反応の各種条件下における速度データを収集し、Eyring プロットの作成を行った (図 3)。その結果、律速過程であると予測される O-O 結合形成過程に対する活性化エントロピーは正の値を有し ($\Delta S^\ddagger = 20-40 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、O-O 結合が Co-POM-Mo 単一分子内で解離的活性化を受けて進行する分子内 O-O 結合過程 (*i*-I2M 過程) であることが強く示唆された。次に、¹⁸O 標識水 (49% ¹⁸O) 中において酸素発生反応を行い GC-MS によって定量された ¹⁶O₂、¹⁶O¹⁸O および ¹⁸O₂ の生成比が *i*-I2M 過程の進行を支持していることが明らかとなった。さらに、DFT 計算を用いた反応機構解析によって、Co^{III}-O[•]種を経由する 1 電子酸化反応の後、協奏的なプロトン電子共役移動過程 (CPET 過程) を経て 2 電子酸化体が生じ、*i*-I2M 過程により Co^{III}-OO 種が形成することを理論的にも見出すことに成功した (図 4)。

次に、高活性な分子性酸素生成触媒修飾グラフィティックカーボンナノライド (g-C₃N₄) 光触媒を開発することを目的として、比較的小さな過電圧で酸素生成触媒反応を駆動できる Co-POM-Mo、あるいはコバルトテトラフェニルポルフィリン (CoTPP) を物理修飾した g-C₃N₄ 光触媒を作製し、犠牲酸化剤 (Ag⁺) の共存下における触媒活性の評価を行った (図 5)³⁾。含侵法によって Co-POM-Mo ((THA)₃ Co-POM-Mo, THA⁺ = tetraheptylammonium)、あるいは CoTPP を物理

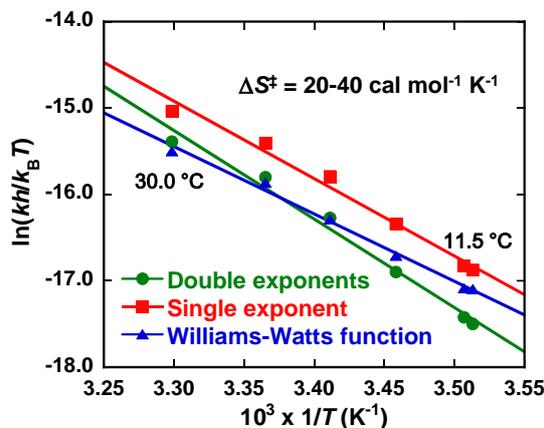


図 3. Co-POM-Mo による酸素生成触媒反応に対するアインリングプロット

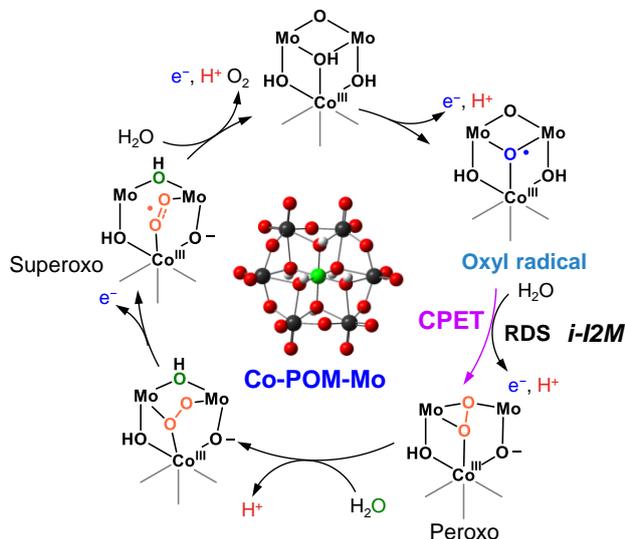


図 4. Co-POM-Mo を用いた酸素発生触媒機構

修飾した $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光触媒($g\text{-C}_3\text{N}_4/(\text{THA})_3\text{Co-POM-Mo}$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CoTPP}$)を用い、 Co-POM-Mo および CoTPP の酸素生成反応に対する過電圧を電気化学測定によって見積もったところ、それぞれ 490、および 590 mV であった。可視光照射下における触媒活性の評価を行ったところ、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/(\text{THA})_3\text{Co-POM-Mo}$ は $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CoTPP}$ よりも優れた触媒活性を示すことが確認された。これは、酸素生成反応に対する過電圧が Co-POM-Mo の方が小さいためであると考えられる。一方、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/(\text{THA})_3\text{Co-POM-Mo}$ の触媒活性に対する $(\text{THA})_3\text{Co-POM-Mo}$ の修飾量依存性を調査したところ、修飾量の増加に伴って酸素生成の初速度が向上し、修飾量が $10\ \mu\text{mol/g}$ を超えると初速度はほぼ一定となった。以上の結果より、修飾量が $10\ \mu\text{mol/g}$ よりも少ない場合は酸素生成触媒反応、あるいは Co-POM-Mo から $g\text{-C}_3\text{N}_4$ への電子移動が律速過程であり、修飾量が $10\ \mu\text{mol/g}$ よりも多くなると $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面へのホール移動が律速過程となっていることが明らかとなった。修飾量が $1\ \mu\text{mol/g}$ の場合に TON (57.8)、および TOF ($15.8\ \text{h}^{-1}$) は最大となり、いずれも既存の分子性 WOC 修飾 C_3N_4 光触媒の中で最も高い値であることが明らかとなった。本研究では、 $(\text{THA})_3\text{Co-POM-Mo}$ を用いることによって高活性な分子性酸素発生触媒修飾 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光触媒を開発することに成功した。

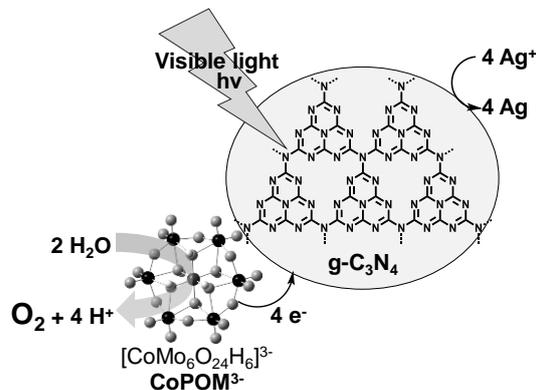


図5. $g\text{-C}_3\text{N}_4/(\text{THA})_3\text{Co-POM-Mo}$ による光酸素生成反応の概略図

<引用文献>

- 1) Yuto Sakaguchi, Arnau Call, Kosei Yamauchi, and Ken Sakai, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 15983-15995.
- 2) Natsuki Taira, Kosei Yamauchi, and Ken Sakai, *ACS Catal.*, **2023**, 13, 3211-3223.
- 3) Yuki Tomita, Natsuki Taira, Ken Sakai, and Hironobu Ozawa, *ACS Catal.* **2024**, 14, 5788-5794.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 3件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Wang Jia-Wei, Zhang Xian, Velasco Lucia, Karnahl Michael, Li Zizi, Luo Zhi-Mei, Huang Yanjun, Yu Jin, Hu Wenhui, Zhang Xiaoyi, Yamauchi Kosei, Sakai Ken, Moonshiram Dooshaye, Ouyang Gangfeng	4. 巻 3
2. 論文標題 Precious-Metal-Free CO ₂ Photoreduction Boosted by Dynamic Coordinative Interaction between Pyridine-Tethered Cu(I) Sensitizers and a Co(II) Catalyst	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 1984 ~ 1997
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.3c00218	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Yan Xin, Sakai Ken, Ozawa Hironobu	4. 巻 13
2. 論文標題 Highly Efficient and Stable Molecular-Based TiO ₂ Photoanodes for Photoelectrochemical Water Splitting Achieved by Pyridyl Anchoring Technique	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 13456 ~ 13465
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.3c03136	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 Tomita Yuki, Taira Natsuki, Sakai Ken, Ozawa Hironobu	4. 巻 14
2. 論文標題 Efficient Visible-Light-Driven Water Oxidation by a Carbon Nitride Modified with Cobalt Polyoxometalate Molecular Catalyst	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 5788 ~ 5794
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.4c00627	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 Kaneko Masahiro, Yamashita Atsuhiko, Yasuno Yoko, Yamauchi Kosei, Sakai Ken, Oishi Tohru	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis of the MN Ring of Caribbean Ciguatoxin C-CTX-1 via Desymmetrization by Acetal Formation	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 855 ~ 859
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.3c04013	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 Kuge Keita, Yamauchi Kosei, Sakai Ken	4. 巻 52
2. 論文標題 Theoretical study on the mechanism of the hydrogen evolution reaction catalyzed by platinum subnanoclusters	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 583 ~ 597
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2DT02645G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sueyoshi Fumika, Zhang Xian, Yamauchi Kosei, Sakai Ken	4. 巻 62
2. 論文標題 Controlling the Photofunctionality of a Polyanionic Heteroleptic Copper(I) Photosensitizer for CO ₂ Reduction Using Its Ion pair Formation with Polycationic Ammonium in Aqueous Media	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202217807	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 該当する

1. 著者名 Ozawa Hironobu, Kikunaga Ryoma, Suzuki Hajime, Abe Ryu, Sakai Ken	4. 巻 7
2. 論文標題 Efficient syngas production with controllable CO:H ₂ ratios based on aqueous electrocatalytic CO ₂ reduction over mesoporous TiO ₂ films modified with a cobalt porphyrin molecular catalyst	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 1627 ~ 1632
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SE01595A	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 Taira Natsuki, Yamauchi Kosei, Sakai Ken	4. 巻 13
2. 論文標題 Intracluster O-O Coupling Pathway Evidenced for an Anderson-Type Single-Cobalt Polymolybdate Water Oxidation Catalyst	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 3211 ~ 3223
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c05925	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 Call Arnau, Cibian Mihaela, Yamauchi Kosei, Sakai Ken	4. 巻 6
2. 論文標題 Visible-light-driven reduction of CO ₂ to CO in fully aqueous media using a water-soluble cobalt porphyrin	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 2160 ~ 2164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SE00291D	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 Zhang Xian, Yamauchi Kosei, Sakai Ken	4. 巻 11
2. 論文標題 Earth-Abundant Photocatalytic CO ₂ Reduction by Multielectron Chargeable Cobalt Porphyrin Catalysts: High CO ₂ Selectivity in Water Based on Phase Mismatch in Frontier MO Association	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 10436 ~ 10449
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c02475	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 Sakaguchi Yuto, Call Arnau, Yamauchi Kosei, Sakai Ken	4. 巻 50
2. 論文標題 Catalysis of CO ₂ reduction by diazapyridinophane complexes of Fe, Co, and Ni: CO ₂ binding triggered by combined frontier MO associations involving a SOMO	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 15983 ~ 15995
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT01877A	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 該当する

1. 著者名 Sakai Ken, Ozawa Hironobu	4. 巻 2
2. 論文標題 Two-Electrode Solar Water Splitting Permitting H ₂ Separation at a Dark Cathode	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AsiaChem Magazine	6. 最初と最後の頁 80 ~ 87
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.51167/acm00027	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計26件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 Ken Sakai
2. 発表標題 Mechanistic Studies on Water Splitting and CO ₂ Reduction Towards Solar Fuels Production
3. 学会等名 The 24th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (ISPPCC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ken Sakai
2. 発表標題 Photocatalytic Water Splitting and CO ₂ Reduction
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ken Sakai
2. 発表標題 Cobalt Porphyrin Catalysts for Water Oxidation and Fuel Generation
3. 学会等名 The 44th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ken Sakai
2. 発表標題 Sustainable Energy Cycles based on Water Splitting and CO ₂ Reduction
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会 (招待講演)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Ken Sakai
2. 発表標題 Advanced Aspects on the Mechanisms of Catalytic Water Splitting and CO2 Reduction
3. 学会等名 The 11th Singapore International Chemistry Conference (SICC-11 (招待講演) (国際学会))
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ken Sakai
2. 発表標題 Advanced Aspects on the Mechanisms of Catalytic Water Splitting and CO2 Reduction
3. 学会等名 Workshop on Catalytic Approaches for Carbon Capture, Utilization, and Renewable Energy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ken Sakai
2. 発表標題 Earth-abundant and environmentally friendly molecular photocatalysts for CO2 reduction in aqueous media
3. 学会等名 Virtual Global Renewable Energy Researchers Meet (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

九州大学大学院理学研究院化学部門錯体化学研究室
<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Sakutai/jp/index.html>

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
研究 分 担 者	山内 幸正 (Yamauchi Kosei) (50631769)	九州大学・理学研究院・助教 (17102)	

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			
中国	Tianjin University of Technology			
ドイツ	Georg-August-Universitat Gottingen			
スペイン	ICIQ			