

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05254

研究課題名(和文) 歪んだポルフィリンを基盤とした有機・無機ハイブリッド触媒の開発

研究課題名(英文) Development of organic/inorganic hybrid catalyst based on a distorted porphyrin

研究代表者

小谷 弘明 (Kotani, Hiroaki)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：10610743

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：リンカーとしてカルボキシル基を有するH4DPP2+誘導体を合成し、TiO₂表面に結合させた有機・無機ハイブリッド光触媒(TiO₂-1)を合成し、水を電子源とした光触媒的ORRによるH₂O₂生成を達成した。また、その照射時間あたりのH₂O₂生成速度は、既報の水を電子源とした光触媒的H₂O₂生成触媒と比較して、はるかに速い速度で反応が進行し、その外部量子収率は28%であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した有機無機ハイブリッド触媒を用いることで、紫外線照射のみで水を電子源として酸素を選択的に還元することで光触媒的に過酸化水素を生成可能な光触媒系の構築に成功した。今回得られた成果では、酸化チタン表面上に有機触媒を担持することによって、固体触媒としての触媒耐久性だけでなく分子触媒としての反応選択性を併せ持つことが判明した。この有機無機ハイブリッド触媒によって、水を電子源とする新たな光触媒系への展開が可能となる。

研究成果の概要(英文)：We designed an organic-inorganic hybrid photocatalyst for production of hydrogen peroxide (H₂O₂) by using water as an electron source. The organic-inorganic hybrid photocatalyst was prepared by immobilizing diprotonated dodecaphenylporphyrin (H₄DPP₂⁺) derivatives having carboxyl groups as a linker to the surface of TiO₂ for photocatalytic formation of H₂O₂ in pure water. The H₄DPP₂⁺-TiO₂ hybrid photocatalyst was dispersed in pure water, then the resulting aqueous suspension was irradiated at 365 nm using an LED lamp under air. Formation of H₂O₂ was confirmed by iodometry of the supernatant and the amount of H₂O₂ was determined to be 0.3 mM for 1 min photoirradiation. Thus, it is proposed that the H₄DPP₂⁺-TiO₂ hybrid photocatalyst performs water oxidation at the TiO₂ surface and selective two-electron reduction of O₂ at the H₄DPP₂⁺ moiety, respectively.

研究分野：光化学

キーワード：酸化チタン ポルフィリン 酸素 水 電子移動 光触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の大量消費によるエネルギー源の枯渇化や CO₂ 排出による地球温暖化などの環境問題の解決に向けて、次世代エネルギー源として「水素」が注目されている。ただし、工業的な水素製造法は化石燃料である天然ガスや石炭(褐炭)の水蒸気改質が主流であり、CO₂ 排出抑制と持続可能なエネルギー供給を目指して、再生可能エネルギーの1つである光エネルギーを利用した水素発生系の開発が期待されている。その代表的な半導体触媒(TiO₂)を用いた光水素発生では、紫外光照射による水の完全分解が達成されており、その後も可視光応答型の半導体触媒開発が盛んに行われている。また、水素と酸素を用いた燃料電池の酸素極では、白金電極による酸素の選択的四電子還元反応が進行しているが、二電子還元生成物である「過酸化水素」は、無害な酸化剤や漂白剤としてだけでなく、過酸化水素駆動の燃料電池として利用できることが報告されている(Mayerら、*Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2340, Fukuzumi、*Joule* **2017**, *1*, 689)。過酸化水素の製造法として、水素と酸素を用いたアントラキノ法(AQ)が一般的であり、エネルギー源である水素を用いない代替製造法の開発は重要な課題となっている。

一方、生体内補酵素であるフラビン還元体(FI)は、酸素の二電子還元反応の有機分子触媒として機能し、分子内 N-H 基をプロトン供与部位とした過酸化水素生成を行う(Bruice、*Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 256)。また、ピロール部位の N-H 基を有するフリーベースポルフィリン(H₂P)は、18π共役系分子であり、光機能性や酸化還元特性に優れた分子である。こうした研究背景に基づき、半導体触媒による水から電子を汲み出す光触媒機能と有機分子触媒による過酸化水素生成の選択性を組み合わせた有機・無機ハイブリッド触媒の開発が出来れば、水を電子源とした光触媒的過酸化水素生成が達成できると考えた。

2. 研究の目的

H₄DPP²⁺を基盤とした多電子貯蔵により、水を電子源とした「酸素/過酸化水素」変換系の構築を目的とした。特に、半導体光触媒による水から電子を汲み出す光触媒機能と有機分子触媒による過酸化水素生成の選択性を組み合わせた有機・無機ハイブリッド触媒の開発とその応用展開を目指した。申請者は、H₄DPP²⁺とその還元体の生成、水素結合型超分子形成とその光電子移動特性など H₄DPP²⁺に関する基礎的知見は既に数多く報告しており、H₄DPP²⁺と半導体触媒とのハイブリッド触媒開発を効率よく推進していくことが可能である。また、金属錯体触媒と有機光触媒を組み合わせた有機・無機ハイブリッド触媒系では、基質酸化反応と光水素発生の両立が期待できる。

3. 研究の方法

TiO₂などの半導体触媒上へ有機触媒を担持するため、H₄DPP²⁺の meso 位置換基(Ar)にアンカー部位としてカルボン酸を導入した H₄DPP²⁺-(COOH)₄ を合成し、H₄DPP²⁺-(COOH)₄ による酸素還元反応における反応性がどのように変化するか検討した。また、H₄DPP²⁺-(COOH)₄ を TiO₂ に固定した有機・無機ハイブリッド触媒(H₄DPP²⁺-(COOH)₄-TiO₂)を水中で分散させ、空気下で波長 365 nm (4.8 W)の紫外線を照射した。

4. 研究成果

TiO₂ 上へ H₄DPP²⁺を担持するため、TiO₂ と相互作用が可能なピリジン環およびカルボン酸部位を有する H₄DPP²⁺-(COOH)₄ (**1**)の合成を行った。まず、合成したカルボキシル基を有する **1** のテトラヒドロフラン溶液に TiO₂ 粉末を加えて攪拌することで、TiO₂ 上に固定化を行った。固定化反応終了後、遠心分離を行い、上澄みと濾液については紫外可視吸収スペクトル測定、分離・精製した固体については拡散反射 UV-Vis スペクトル測定による分析を行った。その結果、UV-vis スペクトルでは、**1** に由来する 499 nm および 715 nm の吸光度が減少し、拡散反射スペクトルでは、**1** に由来する吸光度の増大が確認された。**1** の 499 nm における吸収の減少量に基づいて、酸化チタン 1 mg あたりにおける **1** の固定化量を 20 nmol mg⁻¹ と決定した。また、TiO₂ に **1** を固定した有機・無機ハイブリッド触媒である TiO₂-**1** のフェムト秒過渡反射スペクトルを測

定し、850 nm および 1050 nm に **1** の電子還元体の吸収帯が観測されたことから、TiO₂ から **1** への電子移動が可能であることを明らかにした。

TiO₂-**1** を超純水中に分散させ、空気下で波長 365 nm の紫外線を照射し、ヨードメトリー法によって反応溶液中の H₂O₂ 濃度を決定した結果、1 分間の光照射で 0.3 mM の H₂O₂ 生成が観測された。また、光照射時間あたりの H₂O₂ 生成速度は、22 nmol s⁻¹ であり、既報の光触媒的 H₂O₂ 生成と比較して 10 倍以上の高い値を達成した。本触媒反応系における外部量子収率は 28% と決定し、市販の TiO₂ を利用したハイブリッド触媒の中では高い値であることがわかった。この光触媒的 H₂O₂ 生成要件を策定するため、紫外線を照射しない場合(No. 1)、TiO₂ のみを用いた場合(No.2)や **1** のみを用いた場合(No.3)、TiO₂ に固定化されない H₄DPP²⁺ と TiO₂ を用いた場合(No. 4)のそれぞれにおける触媒反応による対照実験を行った。その結果、No. 1 – No. 4 における条件にて H₂O₂ は検出されなかったことから、紫外線照射と **1** が TiO₂ に固定化されたハイブリッド光触媒である TiO₂-**1** が本反応には必要不可欠であることが分かった。触媒の再利用実験では、触媒反応終了後に固体と溶液に分離し、溶液はヨードメトリー法で分析し、固体は洗浄乾燥し、拡散反射 UV スペクトル測定後、次の触媒反応に用いた。全 10 回のサイクルにおいて同量の約 0.3 mM の H₂O₂ が生成したことから、高い耐久性を有することが明らかとなり、1 回目から 10 回目のサイクルでの累計 TON(mol of H₂O₂/mol of **1**)は 2300 となった。さらに、TiO₂ 上の **1** の担持量が異なる 0.07 nmol mg⁻¹, 0.34 nmol mg⁻¹, 5.0 nmol mg⁻¹, 11 nmol mg⁻¹ の TiO₂-**1** を用いて、光触媒的 H₂O₂ 生成を行い、H₂O₂ 生成の初速度を比較した。その結果、0.34 nmol mg⁻¹, 5.0 nmol mg⁻¹, 11 nmol mg⁻¹ の TiO₂-**1** を用いた際には、初速度は変化せず、化合物 **1** が 0.19 nmol 固定化された 0.07 nmol mg⁻¹ の TiO₂-**1** を用いたのみ、H₂O₂ 生成における初速度が遅くなった。この結果は、少量の **1** を TiO₂ に固定化すればよいことを示しており、反応の律速段階が酸素の還元ではないことを示唆している。また、H₂¹⁸O 中での TiO₂-**1** を用いた光触媒的 H₂O₂ 生成では、生成された H₂O₂ は ¹⁸O にラベルされなかったことから、H₂O₂ の酸素は、水の酸化で生じた酸素由来ではなく、空気中の酸素由来であることが分かった。これらの結果から、有機・無機ハイブリッド触媒である TiO₂-**1** を用いた光触媒的過酸化水素生成の反応機構を推定した。まず、光照射により TiO₂ 表面上で水が酸化され、酸素とプロトンを生成する。また、TiO₂ 伝導帯に励起された電子は、リンカーを介して **1** を還元し、それが酸素をプロトン化と共役して還元することで H₂O₂ が生成すると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 熊谷 直恕・小谷 弘明・石塚 智也・小島 隆彦
2. 発表標題 歪んだポルフィリンとTiO ₂ からなるハイブリッド光触媒による光触媒的過酸化水素生成
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------