

奨励金No.1479

## 無機人工葉の創生による二酸化炭素の光資源化

石田 洋平

九州大学大学院総合理工学研究院 准教授

### Inorganic Leaf for photoenergy conversion of carbon dioxide

Yohei Ishida,

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Associate Professor



本研究では、太陽光エネルギーを化学エネルギーとして保存する光エネルギー変換系を確立することを目標とし、水分子の光酸化とCO<sub>2</sub>の光還元を共役させた人工光合成モデル系を構築することを目指した。要素技術として、可視光吸収を向上させたグラフェン状カーボンナイトライド、静電的相互作用によるナノシート上への光捕集色素配列、CO<sub>2</sub>光還元活性を有する金属クラスターをそれぞれ合成し、同時に原子レベルでの集合体構造を観察可能な電子顕微鏡手法の確立を行った。

In this study, the goal was to establish a photoenergy conversion system that stores chemical energy and to construct an artificial photosynthesis system, which combines the photooxidation of water molecules and the photoreduction of CO<sub>2</sub>. As key technologies, graphene-like carbon nitride with improved visible light absorption, a light-harvesting dye arrangements on inorganic nanosheets through electrostatic interactions, and noble metal clusters with CO<sub>2</sub> photoreduction activity were synthesized. Additionally, the establishment of an electron microscopy technique capable of observing complex structures at the atomic level was conducted simultaneously. Successful development of these key technologies and the conjugation of photochemical reactions led to the molecular-level reproduction of essential aspects of natural photosynthetic reactions.

#### 1. 研究内容

本研究では、天然光合成のように水分子を酸化して得られた電子をCO<sub>2</sub>還元反応に利用し太陽光エネルギーを化学エネルギーとして保存する光エネルギー変換系を確立することを目標とした。具体的には、①水の酸化により分子状酸素や過酸化水素を生成し電子を取り出す半導体光触媒系（グラフェン状カーボンナイトライド：g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）、②取り出した電子を高効率に運ぶと同時に多重静電相互作用により分子配列構造を制御可能な半導体系（チタニアナノシート：Ti<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>□<sub>0.1</sub><sup>-0.1</sup>）、③水酸化系から電子を受け取る時間間隔との整合を保ち二酸化炭素還元系の光吸収を向上させる光捕集系、

④CO<sub>2</sub>還元系（分子性金属クラスター）、を独立に構築し、かつ連結させることを目指した。

#### ①g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の合成と水分解光触媒反応

シアヌル酸、メラミン、2,4-ジアミノ-6-フェニル-1,3,5-トリアジンを原料に熱分解反応させた。主にFT-IRとXRDにより構造解析し、C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>構造が形成されていることを確認した。当初の計画通り、吸収スペクトル測定から可視光域にまで吸収波長が拡張されていた。

#### ②チタニアナノシートの合成と分子集合体の形成

既報を参考に酸素欠損量が制御されたレピドク

ロサイト型チタニアナノシート(以下、 $\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2 \square_{0.1}^{-0.1}$ )を合成した。XRDパターンは、既報のものと同様一致した。チタニアナノシート上でポルフィリン担持量を変えたときの Lambert-Beer プロットを図1に示す。ポルフィリン担持量が増加するにつれて、466 nm のピークが増加し、その後、422 nm のピークが増加することがわかった。この条件下でポルフィリン分子間距離は約 2.1~2.3 nm と決定され、これらの結果は、予想通り  $\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2 \square_{0.1}^{-0.1}$  が色素分子を配列させる反応場として機能することを示唆しており、規則的な分子集合構造が光捕集系などの本研究への応用に有用であることが明らかとなった。

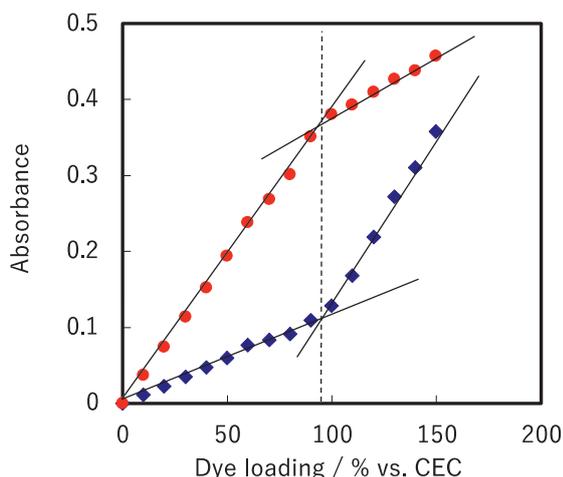


図1. チタニアナノシート上へのポルフィリン分子配列の結果

### ③分子集合体構造電子顕微鏡観察

また、分子集合体構造の電子顕微鏡観察を行った。ナノシートの水分散液と、Pt (PtTMPyP) と Pd (PdTMPyP) が配位した2種類のテトラキス(1-メチルピリジニウム-4-イル)ポルフィリンを1:1 (mol/mol)の割合で混合して調製した(Pt+PdTMPyP)。図2は、PtTMPyP-、PdTMPyP-、およびPt+PdTMPyP-粘土集合体について、加速電圧80 kV、入射電流~30 pA ( $\sim 3.5 \times 10^4 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$ )でADF-STEM観察を行った結果を示す。試料はカーボン膜の細孔に水平に堆積していた(図2a)。

PtTMPyP- および PdTMPyP- 粘土の高倍率 ADF-STEM 画像(図2b, c)には、Pt および Pd マーカーに対応する明所と粘土鉱物ナノシートの周期的コントラストが見られた。2種の色素を混合した試料を観察すると(図2d)、2種類の異なる強度の輝点が観察された。ヒストグラムから得られた分類によると、図2eに示すように、PtTMPyP(赤)とPdTMPyP(青)のよく混ざった分布が初めて原子スケールで可視化された。画像のどの領域でも、例えば  $6 \times 6 \text{ nm}^2$ 、約15分子を含む Pt: Pd の比率が約1:1で観察され、2種分子が相分離することなくよく混ざった分布であった。一般に色素は固体表面で偏析しやすいが、多重静電相互作用による強いホスト-ゲスト相互作用により、均一な空間分布が観察されたと考えられる。図2f-hは、図2eの白枠領域の1回目から3回目までの連続したADF-STEMイメージングを示す。マーカーの凝集、移動、脱落がなく、安定した観察が繰り返しのスキャンが可能であった。図2i-jは、図2fの黄色い枠で囲まれた領域で示された輝点の各組み合わせの代表的な強度プロファイルを示す。粘土鉱物ナノシートのコントラストを差し引いた Pt と Pd の強度は、それぞれ図2iで  $7.8 \times 10^4$  と  $3.7 \times 10^4$ 、図2jで  $7.0 \times 10^4$  と  $3.9 \times 10^4$  であり、シミュレーションで得られた強度比の2とほぼ一致した。なお、明るいスポットと暗いスポットのコントラストは、繰り返シスキャンしても明らかな変化が見られないことから、得られたコントラストはマーカーの原子番号に起因し、分子運動による点滅などの疑似効果にはよらないことが分かる。したがって、原子番号が十分に異なる Pt (Z=78) と Pd (Z=46) の金属原子マーカーと ADF コントラストを組み合わせることで、ADF-STEM による空間分子分布の同時イメージングが可能であることを初めて示した。

### ④分子性金属クラスターの合成と $\text{CO}_2$ 還元光触媒反

4-pyridineethanethiol (4-PyET) を用い金原子 25

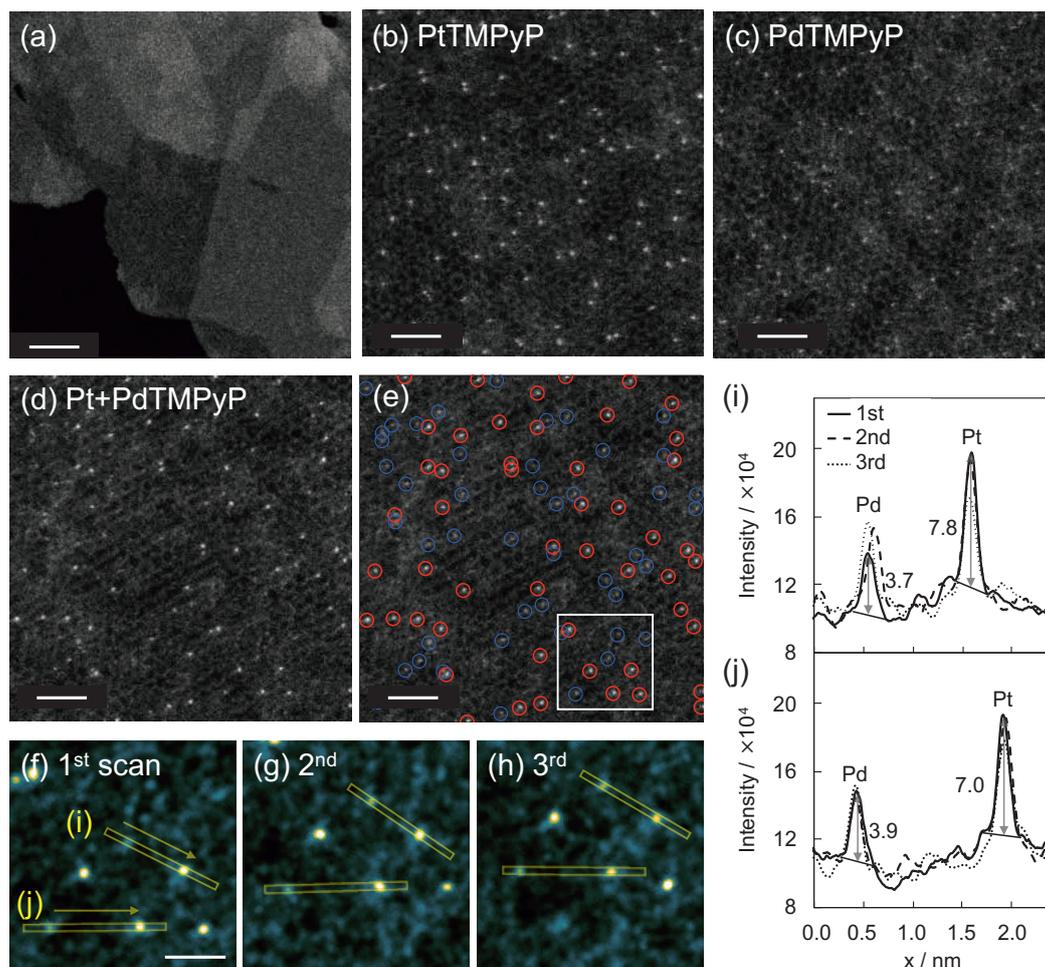


図2. (a) ナノシートの低倍率像、(b) PtTMPyP-, (c) PdTMPyP-, (d) Pt+PdTMPyP-ナノシートのADF-STEM像。(e) は (d) 中の Pt と Pd マーカーの分布をそれぞれ赤と青の丸で示している。(f-h) 3回繰り返しスキャンで得られた (e) の白枠領域の拡大像。(i, j) (f) の黄色枠の領域の1回目(実線)、2回目(破線)、3回目(点線)の強度プロファイル。スケールバー: (a) は 50 nm、(b-e) は 2 nm、(f-h) は 1 nm。

個で構成される安定組成のクラスター化合物  $[\text{Au}_{25}(\text{4-PyET})_{18}]^-$  を合成した。得られたクラスターは、コア電荷  $-1$  の  $\text{Au}_{25}$  クラスターの特徴的な吸収スペクトル (400、450、560、670、780 nm) を示した。エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS、Negative-mode) 測定の結果、 $[\text{Au}_{25}(\text{4-PyET})_{18}]^-$  のピークのみを観測し、目的物の合成を確認した。次に、合成したクラスター表面のメンシュトキン反応 (ピリジル基のメチル化) により、表面のカチオン電荷数を段階的に制御した。 $\text{Au}_{25}(\text{4-PyET})_{18}$  (1 mg、 $0.13 \mu\text{mol}$ ) を DMF (1 mL) に溶解させ、メチル化剤として硫酸ジメチル ( $27 \mu\text{L}$ 、 $240 \mu\text{mol}$ ) を加え反応させた。ESI-MS 測定から、段階的な反

応の進行が確認され、ほぼ半数の表面置換基がカチオン化されたクラスター:  $\text{Au}_{25}(\text{4-PyET})_9(\text{4-PyET-CH}_3)_9$  の新規合成に成功した (図3)。

## 2. 発表 (研究成果の発表)

- Ishida, Y. "Atomic-Scale Imaging of Clay Mineral Nanosheets and their Supramolecular Complexes through Electron Microscopy: A Supramolecular Chemist's Perspective" 2024, in press, doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03779.
- Lee, D.; Ishida, Y.; Yonezawa, T. "Unexpected Reactivity of Cationic-to-Cationic Thiolate Ligand-Exchange Reaction on  $\text{Au}_{25}$  Clusters" Langmuir

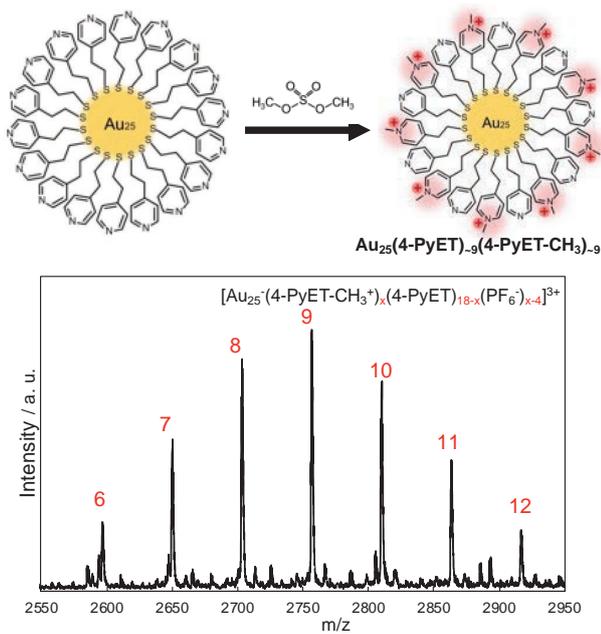


図3. 分子性  $\text{Au}_{25}$  クラスタ (  $\text{Au}_{25}(\text{4-PyET})_9(\text{4-PyET-CH}_3)_9$  ) の新規合成とESI質量分析による評価

2023, 39, 8435-8440.

- ・ Yohei Ishida "From Physi-synthesis of Fluorescent Noble Metal Cluster Aggregates to Chemosynthesis of Molecular Gold Clusters with Atomic Precision", 2023 International Conference on Advanced Nano-Micro Materials, 札幌 2023年5月(招待講演)
- ・ 石田洋平「多重静電相互作用によるナノ構造制御と機能性」、ナノ学会第21回大会、札幌 2023年5月(招待講演)
- ・ イドンフン・石田洋平・米澤徹「 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_9(\text{SR}^+)_9$  クラスタのカチオン性リガンド交換反応における特異な反応性」、化学系学協会北海道支部 2023年冬季研究発表会、2023年1月