水の光分解のための葉緑素担持金属微粒子の創製

Development of Chlorophyll Immobilized Metal Nano-particle for Water Photolysis

05123

研 究 者 大分大学工学部 准教授 天 尾 豊 Yutaka Amao

To develop the water photolysis into hydrogen and oxygen gases, photoinduced hydrogen production with the system consisting of photosynthesis dye molecule, Mg chlorophyll- α (MgChl- α) from *Spinach* as a visible light photosensitizer, NADH, methylviologen (MV^{2+}) and platinum nano-particle in trimethyl alkyl bromide ($CH_3(CH_2)_nN(CH_3)_3^+ \cdot Br^-$; $n=8, 12$ and 14) micellar media was investigated. Consequently, the effective MV^{2+} photoreduction and hydrogen production systems were accomplished using MgChl- α in $CH_3(CH_2)_{14}N(CH_3)_3^+ \cdot Br^-$ micellar media.

研究目的

太陽光エネルギーを利用して水を分解し水素及び酸素を獲得することは、太陽光や水を原料としたエネルギー獲得システムとして極めて重要な研究である。太陽光のもっとも有効的な利用法は、緑色植物や光合成細菌中で行なわれている光合成反応である。光合成反応は葉緑素が関与する光捕集機能と水を電子源とする酸化反応を利用して高エネルギー物質を生み出すものである。そこで本研究では、水素発生機能を有する金属ナノ微粒子と緑色植物に含まれる葉緑素とを共役させた複合機能材料を創製し、これを用いた太陽光による水の光完全分解反応系を構築することを目的とする。本研究で構築される葉緑素担持金属ナノ微粒子は、将来的には水を燃料として光エネルギーを駆動力とした水素生産システムにつながるものである。従来の金属酸化物を中心とした水の光分解触媒では可視光の短波長側の光を利用できるとどまっているが、本提案研究で構築される複合材料は、ナノスケールで設計され、可視光領域の光を有効に利用できる機能的ナノマテリアルである。

研究成果の概要

1. はじめに

太陽光のエネルギー利用が注目されている。太陽光を有効に利用するためには化学エネルギーに変換し貯蔵する必要がある。水の電気分解のように太陽光を利用し、水を光分解し、酸素と水素とを獲得することができれば、太陽光エネルギーの利用法の一つとして有望なものになる。これまでに水の光分解反応に関する研究が進められてきている。特に太陽光のエネルギー分布の大きい可視光を利用した水の光分解反応は注目されている。有機色素の光増感作用を利用した水の光分解反応は、図1に示すように2つの電子伝達体 (C1 および C2)、光増感剤 (P) および酸素発生用、水素発生用触媒からなるものである。しかしながら、図1に示すような有効的な水の光分解反応は達成されていない。そこで、水素発生系と酸素発生系とを分け、それぞれの系についての研究がなされている。水素発生系については、様々な有機色素を光増感剤として用いた反応系に関する研究が進んでいる。有機色素の中でも水溶性の亜鉛ポルフィリンは高い光増感活性を有し

図1 可視光を利用した水の光分解反応. C1, C2: 電子伝達体, P: 光増感剤

ており、可視光を利用した水素生産反応に広く用いられている。

一方クロロフィルは緑色植物に含まれる葉緑素であり、光合成において光捕集および光誘起電子移動反応に関与している。クロロフィル-*a*は図2に示すような化学構造であり、その紫外可視吸収スペクトルは波長420（ソーレ帯）および660 nm（Q帯）付近に極大吸収波長を有するものである。つまりクロロフィル-*a*を太陽光に含まれる可視光増感剤として用い、白金微粒子などの触媒と組み合わせることで水の光分解系が構築できる。

本研究では、光合成反応を応用した水の燃料化材料の創成を目的とし、図1に示す水の分解反応を達成するための材料構築を目指すものである。具体的には界面活性剤を利用してクロロフィル-*a*を中心にもつミセルを形成させ、その表面に水素発生の触媒である白金微粒子や酸素発生の触媒である酸化ルテニウム微粒子を担持した水の燃料化材料を調製する。本研究では、主に水素発生反応に焦点をあてて、メチレン鎖長の異なる陽イオン型界面活性剤、臭化アルキルアンモニウム ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$, $n=8, 12$, および14; 化学構造を図3に示す) で形成されるミセルの疎水部にクロロフィル-*a*を導入し、電子供与体としてNADH, 電子伝達体としてメチルビオローゲン (MV^{2+}) およ

図3 陽イオン型界面活性剤臭化アルキルアンモニウムの化学構造. $n=8, 12, 14$

び白金微粒子を加えた光水素発生反応について検討した。

2. 実験

2.1 試薬

臭化アルキルアンモニウム $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$ (臭化デシルトリメチルアンモニウム $n=8$, 臭化テトラデシルトリメチルアンモニウム $n=12$, 臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム $n=14$, NADHおよび二塩化メチルビオローゲン (MV^{2+}) は東京化成から、ホウレン草由来のクロロフィル-*a*はジュンテックから購入し、そのまま用いた。クエン酸三ナトリウム二水和物、ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物は関東化学から購入しそのまま用いた。

2.2 白金微粒子の調製

白金微粒子はヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物をクエン酸三ナトリウム二水和物によって還元することで以下のように調製した。丸底三口フラスコ内に480mlの蒸留水を加え、マントルヒーターを用いて1時間沸騰させた。ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物0.030g (0.058mmol) を蒸留水に溶解し、30mlの塩化白金酸水溶液 (0.38g-Pt/L) を調製し、フラスコ内に加え再び30分間沸騰させた。クエン酸三ナトリウム二水和物0.60gを蒸留水に溶解し、60mlのクエン酸ナトリウム水溶液 (1 wt%) を調製し、フラスコ内に添加し、4時間還流した。使用した全ての器具は、使用する前に硝酸を用いて洗浄した。調製した白金微粒子の濃度は

図2 MgChl-*a*の化学構造(左)とメタノール溶液の紫外・可視吸収スペクトル(右)

分光光度計を用い、400nmにおける吸光度とモル吸光係数 ($\varepsilon = 2.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) から求めた。また白金微粒子の活性量はジチオン酸ナトリウムで還元した MV^{2+} のリン酸水素カリウム緩衝液 (pH 7) に1.0mlの白金微粒子を添加し水素発生量を測定した。白金微粒子1 unit は1分間に $1 \mu\text{mol}$ の水素を発生するものと定義した。

2.3 クロロフィル-*a*を含む $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^-$ ミセル溶液の調製

クロロフィル-*a*を含む $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^-$ ミセル溶液は以下のように調製した。クロロフィル-*a* (0.4mg, $0.44 \mu\text{mol}$) を200mM $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^-$ を含む50mMリン酸水素カリウム緩衝液 (pH 7) 10mlに可溶化し、クロロフィル-*a*を含む $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^-$ ミセル溶液とした。

2.4 メチルビオローゲン (MV^{2+}) の光還元反応

NADH (2.0mM), メチルビオローゲン (0.4mM) 及び上記で調製したクロロフィル-*a* ($9 \mu\text{M}$) を含む $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^-$ ミセル溶液を50mlのリン酸水素カリウム緩衝液 (pH 7) に溶解した。溶液を十分に凍結脱気した後、200Wタングステンランプを用いて光照射することで反応を開始した。還元型メチルビオローゲン (MV^+) の生成量は波長605nmにおける吸光度とモル吸光係数 ($\varepsilon = 1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を用いて求めた。

2.5 光水素生産反応

上記2.4で述べた反応溶液に白金微粒子 (4.9units) を加え、十分に凍結脱気した後、気相をアルゴン置換した。200Wタングステンランプを用いて光照射することで反応を開始し、30分毎に気相を $100 \mu\text{l}$ 採取し、発生した水素をガスクロマトグラフにより定量した。ガスクロマトグラフの測定条件は以下のとおりである。充填剤：活性炭，カラム：ステンレスカラム，検出器：TCD，キャリアーガス：窒素，キャリアーガスの流量： 24 ml/min ，カラム温度： 80°C ，検出器温度： 80°C

3. 結果および考察

3.1 MV^{2+} の光還元反応

図4にはNADH (2.0mM), MV^{2+} (0.4mM) 及び上記で調製したMgChl-*a* ($9 \mu\text{M}$) を含む $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^-$ ミセルを溶解した50mlのリン酸水素カリウム緩衝液 (pH 7) に200Wタングステンランプを

図4 NADH (2.0mM), MV^{2+} (0.4mM) 及びMgChl-*a* ($9 \mu\text{M}$) を含む $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^-$ ミセルを溶解した50mlのリン酸水素カリウム緩衝液 (pH 7) に200Wタングステンランプを用いて光照射した場合の MV^{2+} 光還元反応の経時変化

用いて光照射した場合の MV^{2+} 光還元反応の経時変化を示している。MgChl-*a* を $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^-$ のミセル中に導入した場合以外では、いずれの場合も MV^{2+} 光還元反応が進行していることがわかる。また MV^{2+} 光還元反応速度は、MgChl-*a* の可溶化に用いた界面活性剤のメチレン鎖長(n)に依存していることが分かった。特にメチレン鎖長が一番長い $n=14$ の $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^-$ を用いた場合では、光照射60分後の MV^+ の生成量および MV^{2+} 還元率が最も高く、また反応初速度も大きくなることが分かった(□)。一方、メチレン鎖長がもっとも短い $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^-$ を用いた場合では、 MV^{2+} の光還元反応が進行しなかった(○)。この原因として、メチレン鎖長の短い界面活性剤では、形成されるミセルサイズと疎水部が小さいため、ミセル中に取り込まれたMgChl-*a* 分子同士の相互作用が強く、光増感活性が低下したことが考えられる。

3.2 光水素生産反応

上記3.1で述べたようにMgChl-*a* を含む $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}^-$ ミセルの光増感作用を利用することによって MV^{2+} の光還元反応が進行することが分かった。そこで、上記の系に水素発生用触媒である白金微粒子を加え、可視光照射による水素生産反応を試みた。

図5にはNADH (2.0mM), MV^{2+} (0.4mM), 白金微粒子(4.9units) 上記で調製したMgChl-*a* ($9 \mu\text{M}$) を

図5 NADH(2.0mM)、MV²⁺(0.4mM)、MgChl-*a*(9 μM)を含むCH₃(CH₂)_nN⁺(CH₃)₃·Br⁻ミセル及び白金微粒子(4.9units)を溶解した50mlのリン酸水素カリウム緩衝液(pH 7)に200Wタングステンランプを用いて照射した場合の水素生産反応の経時変化

含むCH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺·Br⁻ミセルを溶解した50mlのリン酸水素カリウム緩衝液(pH 7)に200Wタングステンランプを用いて照射した場合の水素発生量の経時変化を示している。MV²⁺光還元反応と同様、MgChl-*a*をCH₃(CH₂)₈N(CH₃)₃⁺·Br⁻のミセル中に導入した場合以外では、いずれの場合も水素生産反応が進行していることがわかる。またMV²⁺光還元反応と同様水素生産反応速度は、MgChl-*a*の可溶化に用いた界面活性剤のメチレン鎖長(n)に依存していることが分かった。特にメチレン鎖長が一番長いn=14のCH₃(CH₂)₁₄N(CH₃)₃⁺·Br⁻を用いた場合では、照射120分後の水素生産量が最も高く、また反応初速度も大きくなることが分かった。一方、メチレン鎖長がもっとも短いCH₃(CH₂)₈N(CH₃)₃⁺·Br⁻を用いた場合では、MV²⁺の光還元反応と同様水素生産反応が進行しなかった。また、MV²⁺の光還元反応の初速度が速いほど水素生産速度も速くなることが分かった。

4. 結論

本研究では、界面活性剤を利用してMgChl-*a*を中心にもつミセルを形成させ、その表面に水素発生用触媒である白金微粒子や酸素発生用触媒である酸化ルテニウム微粒子を担持した水の燃料化材料を調製することを最終目標として、主に水素発生反応に焦点をあて

て、メチレン鎖長の異なる陽イオン型界面活性剤、臭化アルキルアンモニウム(CH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺·Br⁻ n=8, 12, および14)で形成されるミセルの疎水部にMgChl-*a*を導入し、電子供与体としてNADH、電子伝達体としてMV²⁺および白金微粒子を加えた光水素発生反応について検討した。その結果、MgChl-*a*の光増感作用を利用したMV²⁺の光還元反応及び水素生産反応は、用いた界面活性剤CH₃(CH₂)_nN(CH₃)₃⁺·Br⁻のアルキル鎖長(n)に依存することが分かった。さらに、最もアルキル鎖長が長いCH₃(CH₂)₁₄N(CH₃)₃⁺·Br⁻を用いることによってMV²⁺の光還元反応及び水素生産反応の収率が向上することが分かった。

しかしながら、今回は水の酸化触媒の担持に関する研究まで進まなかったため水の完全光分解反応までは至らなかった。水の酸化触媒の候補である葉緑体について、緑色植物から抽出した葉緑体のもつ光酸素発生活性が低下してしまうため、活性を維持することを目的とした実験をさらに進める必要があると考えている。

今後の研究の見通し

本研究では、光エネルギーによって水を酸素と水素に分解し分離することで燃料化するナノマテリアルの創製を目指し、水の酸化機能を有する葉緑体・葉緑素と水素発生触媒活性を持つ金属ナノ微粒子とをナノスケールで組織化した新規光機能性材料を構築するものであり、将来的には水を燃料として光エネルギーを駆動力とした水素生産システムにつながるものである。従来の金属酸化物を中心とした水の光分解触媒では可視光の短波長側の光を利用できるとどまっているが、本提案研究で構築した葉緑素-金属微粒子化学共役体は、ナノスケールで設計され、可視光領域の光を有効に利用できる機能性ナノマテリアルである。本研究で提案した「水の光分解のための葉緑素担持金属微粒子の創製」は来るべき水素エネルギー時代の対応策として新しいエネルギー創製技術への発展が期待できるものである。

参考文献

- 1) J. Kiwi, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Struct. Bonding.* 49(1982) 37.
- 2) J.R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, M.C.

Richoux, *Coord. Chem. Rev.* **44** (1982) 83.

発表論文

- 3) I. Okura, S. Aono, A. Yamada, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 1593.

Yutaka Amao, Yuko Maki and Yoshiko Fuchino,
Photochemical Photobiological Science, 2008, 投稿中.

- 4) I. Okura, *Coord. Chem. Rev.* **68** (1985) 53.

- 5) J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 7214.

- 6) P.A. Brugger, P. Cuendet, M Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 2923.

- 7) I. Okura, *Biochimie*, **68** (1986) 189.

- 8) H. Scheer (1991) *Chlorophylls* CRC Press, London.

- 9) T. Watanabe, K. Honda, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 2617.