

金属ポルフィリン担持発泡高分子膜における光誘起水素生産 Photoinduced Hydrogen Production by Metalloporphyrin Doped in a Polymer Foam

森崎真奈美*・堀 照夫**

Manami MORISAKI*・Teruo HORI**

要 旨

機能性有機色素の金属ポルフィリン (TPP) を担持した PMMA 膜を、超臨界二酸化炭素流体 (scCO₂) を用いて発泡させ、光誘起水素発生システムに応用した。光誘起水素反応の構成成分として有機色素濃度、触媒濃度、照射光源の種類、有機色素の種類に注目して調べ、水素発生量及び水素発生速度の向上を試みた。その結果、有機色素としてスズテトラフェニルポルフィリン (SnTPP) を担持した scCO₂発泡 PMMA 膜を用いた場合、SnTPP の濃度増加により水素発生量が増加した。また、未発泡の膜を SnTPP の担持体に用いた場合よりも触媒である白金濃度が低い場合に水素発生速度の上昇が確認された。さらに、TPP の金属部位がニッケル、亜鉛の TPP についても調べたところ、耐光性に優れ水の還元において優位な電位を有する SnTPP を水素発生反応に用いた場合、他の TPP と比較して水素発生速度及び発生量が高い値を示した。

キーワード：光誘起水素生産、機能性有機色素、高分子膜、発泡体

1. 緒 言

太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する研究が盛んに行われている。1972年に藤嶋・本多は二酸化チタンを用いた水の光分解を提案した¹⁾。その後、数多くの光触媒が研究され、光誘起水素発生及び酸素発生系の確立に向けて様々な検討がなされている。中でも、紫外光を光源に用いた水の光分解の報告は大きく発展を遂げた²⁻⁴⁾。しかし、太陽光エネルギーの効率的な変換のためには、太陽光の約半分を占める可視光の利用が不可欠となる。様々な検討がなされている二酸化チタンは、酸化側と還元側のバンドギャップが大きいために、励起には主に紫外光を照射する必要がある。この点を改善するために、色素増感の検討もなされているが、水の酸化反応の駆動において問題点が残る。このように可視光を用いた水の光分解は、現在においても克服すべき問題が残っている。そのため、バンドギャップが比較的小さく、可視光を有効利用できる機能性有機色素を用いた光誘起水素発生システムが報告され、ピピリジル錯体⁵⁾や金属

ポルフィリン⁶⁾等、様々な機能性有機色素が応用されている。

Wang らは、スズテトラフェニルポルフィリン (SnTPP) を用いた光誘起水素発生システムを報告している。SnTPP は、光増感機能と電子伝達機能を有し^{7, 8)}、可視光照射下で水を効率的に還元することが明らかにされている。しかし、SnTPP は有機色素であるため、光誘起水素発生システムに応用した場合、長時間の光照射により色素が分解失活する。分解を抑制するために色素を固体マトリックスに担持する方法があるが、固体上に光増感剤である SnTPP が担持されると、SnTPP と他の反応物質の接触確率が減少するために反応効率は大幅に低下する。そのため、反応効率を上昇させるような光反応場、例えば高分子膜構造の設計が重要である。

これまでの研究により、超臨界二酸化炭素流体 (scCO₂) で発泡処理し、膜表面に硬い緻密な層がない発泡ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 膜 (スキンレス発泡膜) を光誘起水素発生システムに応用すると、未発泡膜を用いた

* 弘前大学教育学部家政教育講座

Department of Home Economics, Faculty of Education, Hirosaki University

** 福井大学大学院工学研究科 ファイバーアムニティ工学専攻

Fiber Amenity Engineering Course, Graduate School of Engineering, University of Fukui

場合と比較し、水素発生量及び発生速度が上昇することが確認された⁹⁾。そこで本研究では、その報告を踏まえ、有機色素の金属ポルフィリンをドープした PMMA 膜を、 scCO_2 を用いて発泡させた。そして、その発泡膜を光誘起水素発生システムに応用し、水素発生量及び水素発生速度を向上するために光誘起水素発生における反応の構成成分における条件を検討した。

2. 実験

2.1 試料

PMMA (ナカライテスク (株)), テトラフェニルポルフィリン (TPP) (関東化学 (株)) 及び塩化スズ (II) (ナカライテスク (株)) は購入した試薬をそのまま使用した。発泡剤として使用した二酸化炭素は純度99.5%で宇野酸素(株)から購入した。その他の試薬は、市販の特級を用いた。

2.2 各金属 TPP の合成

2.2.1 SnTPP の合成

ジメチルホルムアミド (DMF) に溶解した TPP を還流させながら $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液を加え、約7時間反応させた。この溶液を濃縮し、蒸留水およびクロロホルムで数回洗浄した後、溶媒を減圧留去して乾燥させ SnTPP を得た。SnTPP は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルと薄層クロマトグラム、及び紫外・可視吸収スペクトルを測定により同定した¹⁰⁾。紫外・可視吸収スペクトルは HITACHI U-2910 形分光光度計を用いた。

2.2.2 亜鉛テトラフェニルポルフィリン (ZnTPP) の調製

DMF に TPP (1.1 mmol) を溶かし、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3.4 mmol) を加え、攪拌しながら1時間反応させた。残渣を温水とメタノールで数回洗浄した後、溶媒を減圧留去して ZnTPP を得た。ZnTPP は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル ($^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)), δ ppm, 8.95 (s, $8\text{H}_{\text{pyrrole } \beta}$), 8.22 (t, $8\text{H}_{\text{o-phenyl}}$), 7.76 (m, $12\text{H}_{\text{m,p-phenyl}}$) と薄層クロマトグラム ([silica gel: 50g, ジクロロメタン/ヘキサン (6/4)], $R_f=0.30$) 及び紫外・可視吸収スペクトル測定により同定した¹¹⁾。

2.2.3 ニッケルテトラフェニルポルフィリン (NiTPP) の調製

DMF に TPP (1.63 mmol) を溶かし、 $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を加え、攪拌しながら1時間反応させた。その後、冷水を加え沈殿させ、残渣を温水で洗浄した後に濃縮乾固し、減圧乾燥した。

2.3 二酸化炭素流体による発泡膜の調製

溶媒キャスト法を用いてキャスト膜を調製した。指定濃度の SnTPP を加えた10% PMMA/クロロホルム溶液を

ガラスシャーレにキャストし、24時間乾燥させた後、 50°C で減圧乾燥することで SnTPP をドープした PMMA 膜を作製し、超臨界抽出装置 (SFC system 2200, ISO 社) を用いて、膜に超臨界状態の CO_2 を多量に含浸させた。SnTPP/PMMA キャスト膜と5 mol%のエタノールをカラム (10.89 ml) に入れ、シリンジポンプによって CO_2 をカラム内に送り、含浸温度 50°C 、含浸圧力 20 MPa で15分間処理した後、1.3 MPa/s の放出速度で減圧後発泡した膜をカラムから取り出した。その膜を直ちに温度制御した湯浴 (95°C) に浸して発泡核の成長を促進した。

2.4 光誘起水素発生システムの構築

反応セルに、白金を固定化した SnTPP/PMMA 発泡膜と 2-メルカプトエタノール (300 mM) を含むクエン酸還元法により調製した白金コロイド溶液¹²⁾ を入れた。これに、光源から7cmの距離より、 30°C で、タングステンランプ (projector lamp Philips-JCR) あるいは高圧水銀灯 (大科工業(株)) の波長390 nm 以下の光をフィルター (Toshiba L-39 filter) でカットして照射し、各照射時間における水素発生量を測定した。水素発生量の測定は、molecular sieve 5A 60/80 を充填剤としてガスクロマトグラフ (検出器: TCD) により検出した⁸⁾。

3. 結果と考察

有機色素 SnTPP を用いた光誘起水素発生は Figure 1 に示すシステムで駆動する。光誘起水素発生反応は、pH、光強度、反応温度、各種薬剤の濃度など様々な条件に依存しており、これらの最適条件を調べることは水素発生量の向上において重要である。そこで、有機色素固定化発泡高分子膜を用いた水素発生反応において有機色素濃度、触媒濃度、有機色素の種類、照射光源の種類の4要素を調べた。

3.1 光誘起水素発生反応への SnTPP 濃度の影響

スキンスレス発泡膜を色素の担持体とし、膜内の SnTPP 量を0.1から1.0 μmol に変化させて、水素発生量への影響を調べた。

Figure 2 の A に未発泡キャスト膜を担持体を用いた場合の SnTPP の濃度効果を、B にスキンスレス発泡膜を用いた場合の SnTPP の濃度効果を水素発生の経時変化で示

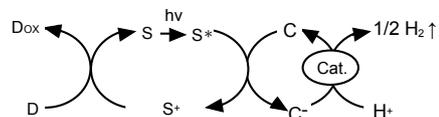


Figure 1. Photoinduced hydrogen evolution system with TPP.

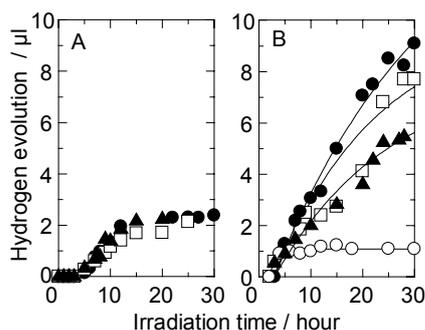


Figure 2. Effect of concentration of SnTPP on photoinduced hydrogen evolution from PMMA cast film and foam. A (cast film): 0.2 μmol (\blacktriangle), 0.5 μmol (\square), 1 μmol (\bullet) of SnTPP. B (foam): 0.1 μmol (\circ), 0.2 μmol (\square), 0.5 μmol (\blacktriangle), 1 μmol (\bullet) of SnTPP. Light source is tungsten lamp.

す。未発泡膜においては、SnTPPの担持量によって水素発生量は変化せず、濃度の増加は水素発生量および発生速度に影響しなかった (Figure 2-A)。一方、スキンレス発泡膜の場合は、SnTPP担持量が高くなるとともに水素発生量も増加した (Figure 2-B)。これは、膜断面のSEM像の観察より⁹⁾、発泡膜は未発泡膜と比較して反応に関与できる比表面積が大きいことに起因すると推測する。発泡により形成した膜内に存在するセルは、SnTPPの担持体である高分子と反応溶液の界面を大幅に増加させ、SnTPPと反応溶液の接触率が增大するため、反応効率が上昇すると考えられる。一方、未発泡膜では、膜内部に存在するSnTPPが多く反応溶液と界面で接触できない。そのため、濃度を上昇させても膜表面のSnTPPが濃度上昇に伴い増加せず、効率的に水素発生反応に作用できない。しかし、表面積が大幅に増大した発泡膜においては、膜表面に存在するSnTPPが増大し、担持量の増加に伴い反応サイトが多くなる。そのため、未発泡膜よりも水素発生量が增大すると推測する。

3.2 白金濃度の影響

水素発生反応において触媒として作用する白金の電子の授受は、水素発生速度に大きく関与している。そこで、 scCO_2 で発泡させた発泡膜を用いた場合の光誘起水素発生反応への白金濃度の影響について調べた。膜内のSnTPP量は $1\mu\text{mol}$ とした。

Figure 3に白金濃度を変化させた場合の光誘起水素発生量の経時変化を示す。Figure 3のAは電子伝達剤で

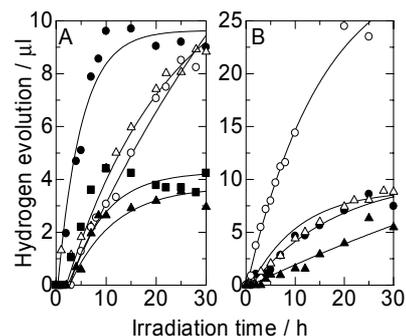


Figure 3. Effect of concentration of platinum and addition of MV^{2+} on photoinduced hydrogen evolution from PMMA foams. A (no addition of MV^{2+}): 0.38 mM (\triangle), 0.29 mM (\circ), 0.19 mM (\bullet), 0.076 mM (\blacksquare), 0.038mM (\blacktriangle) of Platinum. B (addition of MV^{2+}): 0.38 mM (\triangle), 0.29 mM (\circ), 0.19 mM (\bullet), 0.038mM (\blacktriangle) of Platinum. SnTPP is $1\mu\text{mol}$ in the foams. Light source is tungsten lamp.

あるメチルビオロゲン MV^{2+} 無添加、Bは MV^{2+} 添加である。Figure 3のAより、 MV^{2+} 無添加において白金濃度が0.19mMの際に水素発生量 (9.7 μL) および発生速度 (0.48 $\mu\text{L h}^{-1}$)は最大を示し、それ以上白金濃度が上昇すると、水素発生量は変化しないが水素発生速度は低下した。このことから発泡膜を用いたシステムにおいて最大水素発生量を示す白金濃度は、SnTPPが溶液中にフリー状態で存在している水溶液系と比較して1/2の濃度であることが確認された。これは、反応の界面に存在するSnTPP量が固定系と水溶液系では異なることが起因する。また、白金が高濃度の場合におこる副反応も影響すると推測する。

0.1 μM の MV^{2+} 添加系における水素発生量および水素発生速度は、コロイド中の白金濃度が0.38mMの際、 MV^{2+} 無添加系の2.5および3倍に増大した (Figure 3-B)。また、 MV^{2+} の添加系では、0.38mMの白金濃度において水素発生量および水素発生速度が最大となった。 MV^{2+} を添加することにより、電子伝達速度が上昇し、反応に関与する白金が増加するためにこのような結果が得られると考えた。

3.3 照射光源の影響

照射する光源の水素発生量への影響を調べるために、各光源の照射時間に対する水素発生量の経時変化をFigure 4に示す。膜内のSnTPP量は $1\mu\text{mol}$ とした。高圧水銀灯を照射した際、タングステンランプを照射した場合の10.7倍の水素発生量を (光照射12時間)、また、水

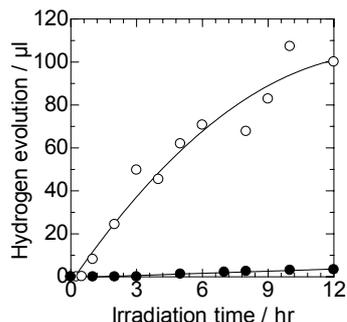


Figure 4. Time course of hydrogen evolution on the tungsten or high pressure mercury lamp. Tungsten lamp was used to the system (●) and high pressure mercury lamp (○). SnTPP is 1μmol in the foams.

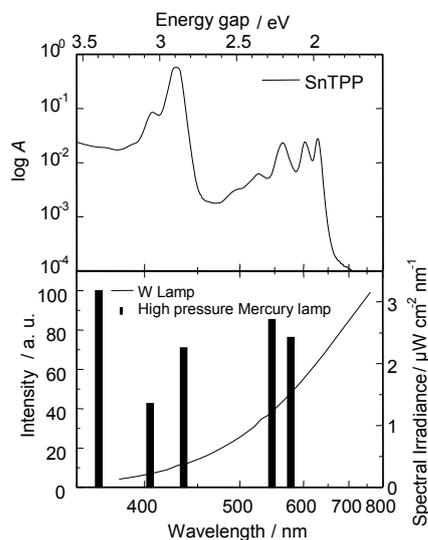


Figure 5. Wavelength of SnTPP spectra and lamps spectra.

素発生速度は7.3倍と大幅に増加した。

これは高圧水銀灯とタングステンランプの放射波長とSnTPPのスペクトルから考えられる。Figure 5で示すように、高圧水銀灯は紫外光放射が254, 365 nm, 可視光輝線スペクトルとして405, 436, 546, 577, 579 nmの波長に強い強度を有する。タングステンランプは、長波長側にブロードした強い照射強度を持つ。一方、SnTPPの吸収スペクトルを測定した結果、Figure 5より、427, 522, 562, 602nmに吸収ピークを有することが確認された。高圧水銀灯を用いた場合、SnTPPのソール帯の極大吸収である427nmと高圧水銀灯の435 nmの吸収、550-580 nmのSnTPPのQ帯の吸収と高圧水銀灯の輝線における波長光が重なる。それが効率的な光吸収に関与し、水素発生量を増加させる原因と考える。

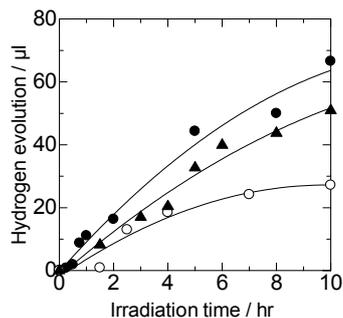


Figure 6. Effect of metalloporphyrin on photo-induced hydrogen evolution from porphyrin-doped PMMA foams. SnTPP (●), NiTPP(▲), ZnTPP(○), respectively. Various TPPs are 1μmol in the foams. Light source is high pressure mercury lamp.

3.4 金属ポルフィリン種の影響

金属ポルフィリンは配位金属の違いにより酸化還元電位が異なっており、それに準じて、反応効率も異なる。そこで、中心金属が亜鉛、ニッケル、スズのTPPを合成し、それらを担持した膜を scCO_2 処理してスキンレス発泡体を調製した場合の、光誘起水素発生量への影響を調べた。その際、光源は高圧水銀灯を用い、膜内に担持するTPP量は各々1μmolに固定した。

SnTPP, ZnTPP, NiTPPをドーブした発泡膜を用いた光誘起水素発生量の経時変化をFigure 6に示す。SnTPPを用いた膜が水素発生量および水素発生速度が最も高い値を示し、次いで、NiTPP, ZnTPPの順になった。これは各ポルフィリンの還元電位の値が関与している。SnTPPの第一還元電位がジクロロメタン溶液中で -0.87 V^{13} 、ZnTPPが -1.38 V^{14} 、NiTPPが -1.25 V^{15} であることが報告されている。従って、SnTPPが最も水を還元しやすい電位を有しており、水素発生量および発生速度定数が高くなる。また、高圧水銀灯を30時間照射した後のZnTPPの残留率を吸収スペクトルの測定から算出したところ、ZnTPPの残留率は12%となり、大部分が光照射により分解された。一方、SnTPPは、高圧水銀灯を30時間照射した後も92%の残存率を示し、耐光性が高いことが確認された。これはZnTPPやMnTPPと比較し、SnTPPは耐光性に優れている奥林らの報告^{16, 17)}とも一致した。この耐光性も水素発生量の差異に起因すると考えられる。

4. 結論

有機色素の金属ポルフィリンをドーブしたPMMA膜

を、 scCO_2 を用いて発泡させた。その発泡膜を光誘起水素発生システムに応用し、光誘起水素発生反応における有機色素濃度、触媒濃度、光照射光源の種類、有機色素の種類等の反応要素について調べることで、水素発生量および水素発生速度の向上を試みた。その結果、未発泡膜では SnTPP 担持量の増加によって水素発生量が増加しないことに対し、SnTPP を担持した scCO_2 発泡 PMMA 膜を用いた場合、SnTPP の濃度増加による水素発生量の増加が見られた。また、未発泡の膜を SnTPP の担持体に用いた場合よりも触媒である白金量が少なくても効率的に水素が発生することを確認した。これらは、 scCO_2 発泡 PMMA 膜は未発泡膜よりも反応サイトが増加するためだと考えられる。さらに、水素発生量への照射光源の影響を調べるため各光源の照射時間に対する水素発生量の経時変化を調べた。高圧水銀灯を発泡膜に12時間照射した際、タングステンランプを照射した場合の10.7倍の水素発生量を、また、水素発生速度は7.3倍と大幅に増加した。これは光源のスペクトル強度分布の差異が原因と推察した。最後に、SnTPP の他に金属部位が Ni, Zn の TPP についても調べた。その結果、SnTPP を水素発生系に用いた場合、他の金属 TPP と比較して水素発生速度及び発生量は高い値を示した。

以上から本研究により、 scCO_2 で発泡させた PMMA 膜が SnTPP の担持体として有効であり、光誘起水素発生反応に、効果的に作用することを明らかにした。

5. 謝 辞

本研究の一部は、平成20年度学術国際振興基金助成事業（若手研究者の助成）により行った。

引用文献

- 1) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238, 37 (1972).
- 2) M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W.Y. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995).
- 3) M. Hara, J.T. Lean, T.E. Mallouk, *Chem Mater.* 13, 4668 (2001).
- 4) T. Tanaka, Y. Furumi, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. Kondo, N.K. Domen, *Chem Mater.* 9, 1063 (1997).
- 5) T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* 58, 1193 (1986).
- 6) M. Rougee, T. Ebbesen, F. Ghettl, R.V. Bensasson, *J. Phys. Chem.* 86, 4414 (1982).
- 7) S. Wang, I. Tabata, K. Hisada, T. Hori, *Dye and Pigments*, 55, 27 (2002).
- 8) S. Wang, I. Tabata, K. Hisada, T. Hori, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 7, 37 (2003).
- 9) M. Morisaki, T. Ito, M. Hayvali, I. Tabata, K. Hisada, T. Hori, *Polymer*, 49, 1611 (2008).
- 10) H. Ozawa, M. Haga, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 4926 (2006).
- 11) H. Du, R. A. Fuh, J. Li, A. Corkan, J. S. Lindsey, *Photochemistry and Photobiology*, 68, 141 (1998).
- 12) G.C. Bond, *Trans. Faraday. Soc.*, 52, 1235 (1956).
- 13) K. M. Kadish, *Prog. Inorg. Chem.*, 34, 435 (1986).
- 14) K. M. Kadish, L.R. Shiue, *Inorg. Chem.*, 21, 3623(1982).
- 15) M. W. Renner, J. Fajer, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 6, 823 (2001).
- 16) S.Okubayashi, D Thesis, University of Fukui, Fukui-prefecture, JAPAN (1996).
- 17) S. Wang, K. Enomoto, S. Tanizaki, I. Tabata, K. Hisada, T. Hori, S. Okubayashi, *SEN'I GAKKAISHI*, 59, 48 (2003).

(2009. 1. 13 受理)