

異素材の効率的複合化による新しい人工光合成材料を開発  
～生体分子を用いた白金ナノ粒子の高分散担持と水素発生に成功～

研究成果のポイント

1. 生体分子であるペプチドを架橋剤として用い、白金ナノ粒子の酸化グラフェン表面への高分散な担持を実現しました。
2. 酸化グラフェン-白金ナノ粒子複合体への光照射による色素の酸化分解反応、および水素発生を確認しました。
3. 人工光合成の実現に向けた生体分子複合材料として期待されます。

国立大学法人筑波大学数理物質系 山本 洋平准教授らの研究グループは、デュースブルグ-エッセン大学(ドイツ)と共同で、機能性ペプチド<sup>注1)</sup>を用いた酸化グラフェン<sup>注2)</sup>表面への白金ナノ粒子<sup>注3)</sup>の高分散な担持と、光照射による色素分解および水素発生に成功しました。

太陽光をエネルギー源として利用する人工光合成<sup>注4)</sup>は、今日の環境・エネルギー問題の解決の解決に向けたキーテクノロジーとして注目されています。本研究チームは、生体分子の一つであるペプチドを用いて、広い光捕集特性をもつ酸化グラフェンの表面に、触媒効果や水素発生能をもつ白金ナノ粒子を効率的かつ高分散に固定化する手法を開発しました。これにより作製した複合体に紫外光を照射することで、高い色素退色効果が発現することを見出し、さらに可視光による水素発生を確認しました。

本研究成果は、生体分子・金属ナノ粒子・2次元ナノシートという異なる材料を効率的に複合化することによる新しい人工光合成材料の開発として、今後の人工光合成研究の進展に向けた応用が期待されま

す。

本研究の成果は、2017年3月2日付「*ACS Applied Materials & Interfaces*」で公開されました。

- \* 本研究は、文部科学省科研費補助金 新学術領域研究 人工光合成「共役炭素ナノ材料およびペプチド複合体による超広域光捕集系の構築」(研究期間:平成27～28年度、研究代表者:山本洋平)、同「遷移金属錯体及びポルフィリン超分子を用いたCO<sub>2</sub>光還元系の開発」(研究期間:平成27～28年度、研究代表者:小島隆彦)、筑波大学・ドイツ学術交流会パートナーシッププログラム「エネルギー変換や光活性メタマテリアルのための革新的ナノ材料の開発」(研究期間:平成28～29年度、研究代表者:山本洋平)、筑波大学 プレ戦略イニシアティブ「光と物質・生命科学のアンサンブルによる新現象の発掘と解明」(研究期間:平成28～30年度、研究代表者:山本洋平)によって実施されました。

## 研究の背景

地球表面に無尽蔵に降り注ぐ太陽光をクリーンなエネルギー源として利用する人工光合成研究は、今日の環境・エネルギー問題の解決に向けたキーテクノロジーとして注目されており、その実現に向けた活発な研究開発が現在行われています。天然の光合成系<sup>注5)</sup>が太陽光エネルギーを活用して生命活動に必要な物質を合成するのに対し、人工光合成は、人工的に合成・構築した物質やシステムを用いて、太陽光エネルギーから人類の活動に必要なエネルギーの産出を目指すものです。人工光合成研究は大きく分けて、光捕集系<sup>注6)</sup>、水の光分解による水素や酸素の発生、二酸化炭素の還元やメタノール合成などに分類されます。また、それらを担う材料として、酸化チタンに代表される無機半導体系光触媒<sup>注7)</sup>や、複数の電子を授受可能な金属錯体、および天然の光合成系に用いられる生体分子などが使用されます。

2015年に山本らの研究チームは、一旦凝集してしまった金ナノ粒子(AuNP)が、生体分子の一つであるペプチドを用いることで再分散化する現象を発見しました<sup>[1]</sup>。金属結合能をもつシステイン残基<sup>注8)</sup>と水中でプロトン化してプラス電荷を持つリシン残基<sup>注9)</sup>を含むペプチドが2次構造としてβシート構造<sup>注10)</sup>を形成することで、凝集したAuNPをβシート表面に捕捉してナノ粒子同士を引きはがし、AuNPが本来示していたプラズモン吸収<sup>注11)</sup>に由来する着色が回復しました。さらに、この手法を用いると金以外のナノ粒子(白金、銅、パラジウム)も効率的に再分散化が可能であることを示しました。

## 研究内容と成果

今回、研究チームは、広い面積で光を捕集可能な2次元ナノシートの一つである酸化グラフェン(GO)を光捕集材料として使い、触媒機能をもつ白金ナノ粒子(PtNP)をシート表面に均質かつ高分散に固定化する手法について検討しました。その結果、先に報告したペプチドβシートを用いてGOとPtNPをリンクすることで、PtNPを高効率かつ高分散にGO表面へ担持できることを見出しました(図1、図2)。

このPtNP/ペプチドβシート/GO複合体を用いて、光照射によるローダミンB(RhB)<sup>注12)</sup>色素の退色実験を行った結果、比較試料であるペプチドβシートを用いないPtNP/GO複合体やGO単体、PtNP単体などに比べ、顕著な光退色効果を示すことを見出しました(図3a)。また、アミノ酸配列が異なるペプチドを用いて比較実験を行った結果、ペプチド1を用いた場合に最も大きな光退色効果が発現することを確認し(図3b)、ペプチドの添加量にも最適値が存在することを確認しました(図3c)。

このPtNP/ペプチドβシート/GO複合体によるRhBの光退色のメカニズムとして、(1)GOが広い範囲で光を吸収、(2)生成した励起子が電荷分離し、電子がPtNPへ移動して酸素を分解、(3)生成したホールがRhBを分解、というプロセスが考えられます(図4a)。実際、酸素を過剰に導入するとRhBの分解が促進されます。一方、酸素が存在しない条件下で光を照射し、RhBの代わりにホールクエンチャーである亜ジチオン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )を添加すると、水溶液中に含まれるプロトン( $\text{H}^+$ )がPtNPから電子を受け取って還元され、水素( $\text{H}_2$ )が発生することを、ガスクロマトグラフ実験より確認しました(図4b、c)。

## 今後の展開

本研究成果は、生体分子・金属ナノ粒子・2次元ナノシートという異なる材料を効率的に複合化することによる新しい光触媒材料の開発として、今後の人工光合成研究の進展に向けた応用が期待できます。

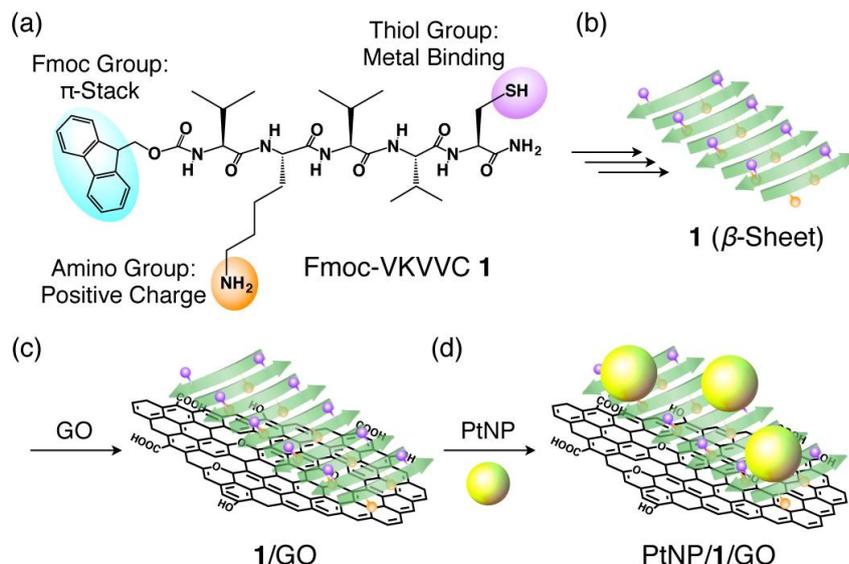


図 1. (a) 本研究で用いた合成ペプチド1の分子構造。(b-d) ペプチド1の自己組織化による $\beta$ シート形成(b)、ペプチド $\beta$ シートと酸化グラフェン(GO)の複合化(c)、ペプチド $\beta$ シート/酸化グラフェンと白金ナノ粒子(PtNP)の複合化(d)の模式図。

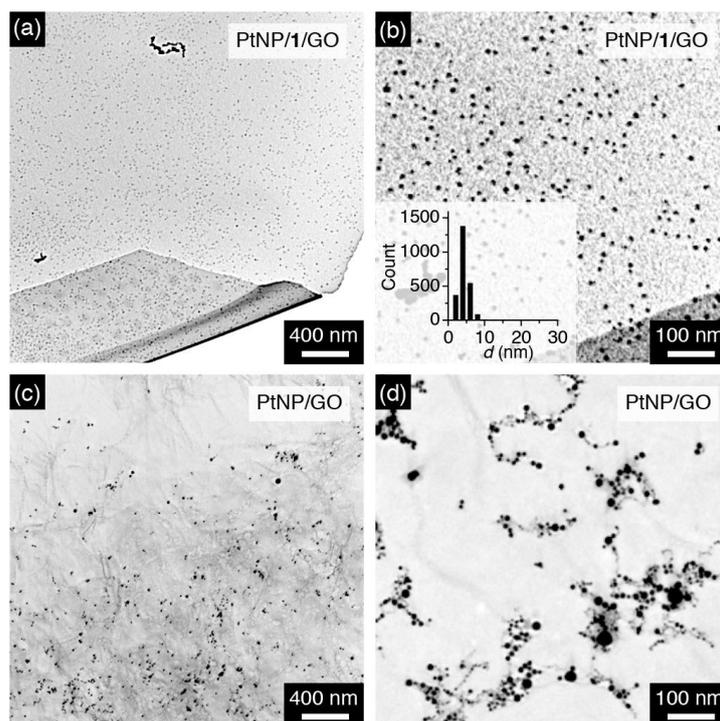


図 2. (a, b) 白金ナノ粒子/ペプチド $\beta$ シート/酸化グラフェン複合体の透過型電子顕微鏡写真。白金ナノ粒子の酸化グラフェン表面への高分散かつ均質な担持を実現している。(b)内のグラフは、白金ナノ粒子の粒径分布。(c, d) 白金ナノ粒子/酸化グラフェン複合体の透過型電子顕微鏡写真。ペプチドが存在しない条件では、白金ナノ粒子は不均一に凝集してしまう。

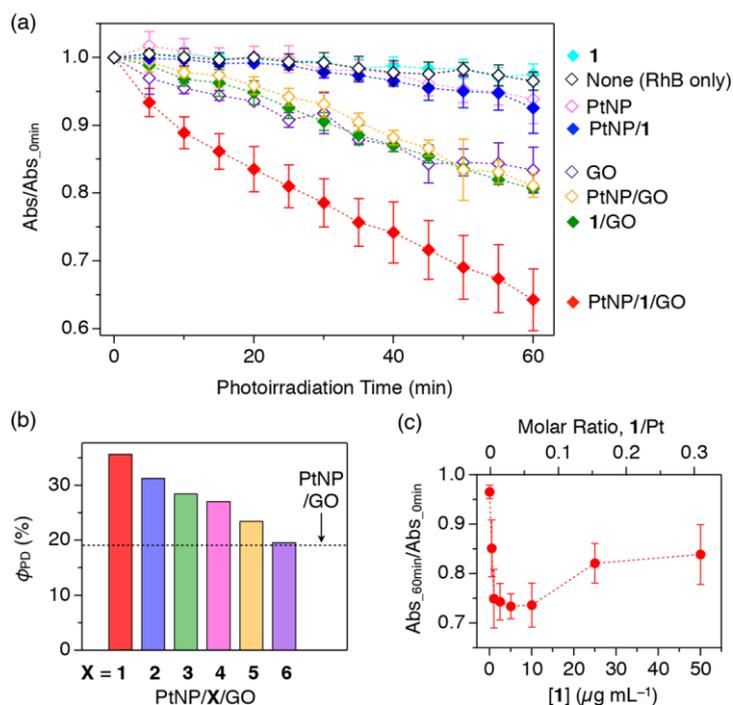


図 3. (a) 白金ナノ粒子／ペプチドβシート／酸化グラフェン複合体などを用いたローダミンBの光退色のプロット。横軸は紫外光照射時間、縦軸は RhB の吸光度変化を示す。白金ナノ粒子／ペプチドβシート／酸化グラフェン複合体が最も高い光退色効果を示す。(b)ペプチドの種類の変化に伴う光退色割合のグラフ。(c)ペプチド1の濃度と光退色割合の関係を示すプロット。

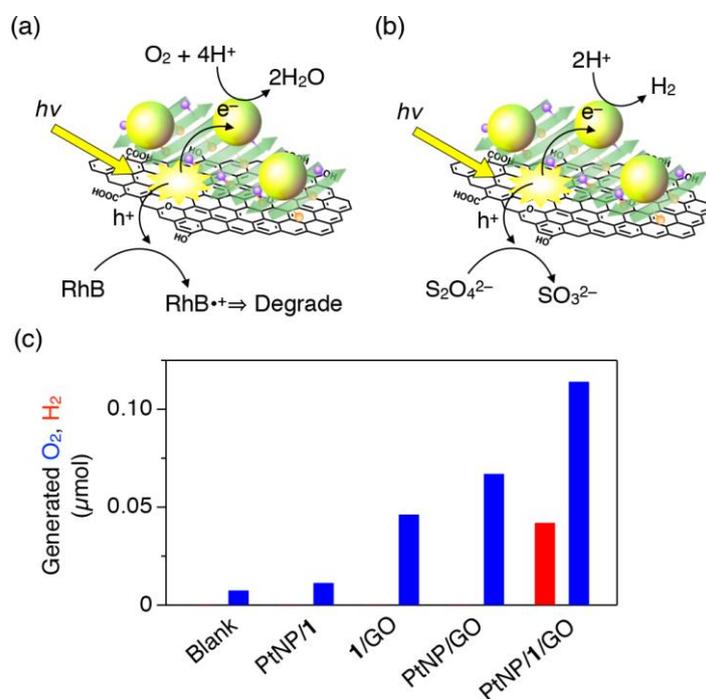


図 4. (a) 白金ナノ粒子／ペプチドβシート／酸化グラフェン複合体によるRhBの分解のメカニズム。酸化グラフェンから移動したホールがRhBの分解に寄与する。(b) 白金ナノ粒子／ペプチドβシート／酸化グラフェン複合体による水素発生の様式図。酸化グラフェンから白金ナノ粒子へ移動した電子がプロトンの還元に関与する。(c) 白金ナノ粒子／ペプチドβシート／酸化グラフェン複合体からの水素(赤)および酸素(青)発生量のグラフ。水素発生は白金ナノ粒子によるプロトンの還元、酸素発生は酸化グラフェンの分解に起因する。

## 用語解説

### 注1) ペプチド

アミノ酸がペプチド結合により連結することで形成する分子鎖。生体分子の一つ。

### 注2) 酸化グラフェン

グラファイトの原子層1層(グラフェン)を酸化することで、カルボキシ基やエポキシ基、水酸基を多く含む水溶性の2次元ナノシート状物質。

### 注3) 白金ナノ粒子

白金からなる数-数十ナノメートルサイズの微粒子。

### 注4) 人工光合成

人工的な系で光を利用して物質変換を実現する技術。

### 注5) 光合成系

光により生命活動に必要な物質を合成する生命システム。緑色植物や光合成細菌中ではたらく。

### 注6) 光捕集系

光を吸収して特定の部位に光エネルギー(励起子)を捕集するシステム。

### 注7) 光触媒

光を照射することで化学反応を促進する効果をもつ材料。

### 注8) システイン残基

側鎖にチオール基をもつアミノ酸。

### 注9) リシン残基

側鎖にアミノ基をもつアミノ酸。

### 注10) $\beta$ シート

ペプチドがとる2次構造の一つ。ペプチド鎖が伸張し、主鎖間で水素結合を形成してシート状のファイバー構造を形成する。

### 注11) プラズモン吸収

金属中の自由電子による吸収。金属をナノ粒子化すると、本来の金属の吸収とは異なる波長で光吸収が起こる。

### 注12) ローダミンB

代表的な有機蛍光色素。光退色実験のための色素として広く用いられる。

## 参考文献

- [1] T. Mizutaru *et al.*, "Cysteine-containing oligopeptide  $\beta$ -sheets as redispersants for agglomerated metal nanoparticles" *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 17612–17619.

## 掲載論文

【題名】Peptide Crosslinkers: Immobilization of Platinum Nanoparticles Highly Dispersed on Graphene Oxide Nanosheets with Enhanced Photocatalytic Activities

(ペプチド架橋剤:酸化グラフェン表面への白金ナノ粒子の高分散状態での固定化と光触媒効果の増強)

【著者名】Tsukasa Mizutaru, Galina Marzun, Sebastian Kohsakowski, Stephan Barcikowski, Dachao Hong, Hiroaki Kotani, Takahiko Kojima, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, Yohei Yamamoto

【掲載誌】*ACS Applied Materials & Interfaces* (DOI:10.1021/acsami.6b16765)

問合わせ先

山本 洋平(やまもと ようへい)  
筑波大学 数理物質系 准教授