

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17832

研究課題名(和文) 自己修復能を有する分子触媒を用いた光燃料電池触媒の開発

研究課題名(英文) Development of a molecular photo-fuel cell with self-maintenance property

研究代表者

谷田部 剛史 (Yatabe, Takeshi)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：00748387

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)：本研究では、可視光と水のみを用いた光燃料電池の電極触媒を開発することを目的とした。光燃料電池のアノードに用いる水の酸化触媒として、 $\mu$ -オキソ三核鉄錯体およびアモルファスシリコンに担持された酸化イリジウム触媒の開発に成功した。さらに、イリジウム単核錯体を酸化タングステンに吸着させたアノード触媒を用いて、光燃料電池が構築できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to develop an anode catalyst for photo-fuel cell that consists of water oxidation for anode reaction and oxygen reduction for cathode reaction with photo-irradiation. We have succeeded in synthesizing  $\mu$ -oxo trinuclear Fe complex and Ir oxide embedded in amorphous silicon for water oxidation catalysts. Further, we have constructed a photo-fuel cell using an Ir mononuclear complex and tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) as an anode catalyst.

研究分野：有機金属化学

キーワード：光燃料電池 水の酸化触媒

### 1. 研究開始当初の背景

水を電子源とする光燃料電池は、水に光を照射することで機能する、究極の環境調和型電池である。光燃料電池は、光照射によって水から電子を取り出すアノードと、酸素を水に還元するカソードから構成されている。1974年に、Mavroides らによって、初めて光燃料電池が報告された (J. G. Mavroides, et al., *Mat. Res. Bull.* 1975, 10, 1023)。彼らは、紫外光照射下、酸化チタンをアノードの電極触媒として用いることで、水から  $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  の電力を取り出している。2010年には、Yehezkeili らによって、可視光照射下で機能する光燃料電池 (電力:  $17 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) が報告された (O. Yehezkeili, et al., *Nat. Commun.* 2012, 3, 742)。この光燃料電池は、アノードの電極触媒として水を酸化する酵素複合体である光化学系 II (PSII) を用いている。さらに、2014年には、Ogura らによって、アノードおよびカソードに酸化チタンを用いた光燃料電池 (電力:  $14 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) が報告され、高い起電力を得ている (Y. Ogura, et al., *Chem. Commun.* 2014, 50, 3067)。しかし、従来の研究では、電極触媒における水の酸化反応が十分な速度で進行していない (触媒回転頻度 (TOF) =  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) または触媒が不安定であるため、電力としては  $\sim 200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  しか取り出せていない。(例えば、水素と酸素を用いた燃料電池は、 $\text{mW}/\text{cm}^2$  オーダーの電力が出力できる。)

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、可視光と水のみを用いた光燃料電池の電極触媒を開発することである。従来の光燃料電池の研究では、半導体や酵素が電極触媒として用いられている。半導体や酵素の電極触媒は、効率が低いことや不安定であるという問題点がある。この問題点を解決するために、本研究では、水を酸化する分子触媒を電極触媒として用いる。分子触媒は、「水の酸化で発生した酸素」で「自己修復する」という革新的なコンセプトに基づき、設計および合成する。この分子触媒を半導体表面に固定化した電極を作成し、最終的には、従来の光燃料電池の数百倍の電力を取り出すことができ、酸素によって自己修復する電極触媒の開発を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 光燃料電池のアノード触媒の開発

①  $\mu$ -オキソ三核鉄錯体の合成と性能評価:  $\mu$ -ヒドロキソ二核鉄錯体と酸素との反応によって、 $\mu$ -オキソ三核鉄錯体を合成し、X線結晶構造解析や各種分光法によって同定する。酸素センサーを用いて、合成した  $\mu$ -オキソ三核鉄錯体の水の酸化能を評価する。

② アモルファスシリコンに担持された酸化イリジウムの製膜と電気化学測定: 酸素雰囲気下、有機ケイ素配位子をもつイリジウム有機金属錯体の有機金属化学気相成

長法を用いて製膜する。作成したアモルファスシリコン内の酸化イリジウムの分析は、X線光電子分光法およびエネルギー分散型 X線分析法で調べる。また、水の酸化能は電気化学的手法によって調べる。

③ 単核イリジウム錯体が吸着した酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) 電極の作成と水の酸化能の評価:

ペンタメチルシクロペンタジエニルおよびピリジンジカルボン酸を配位子にもつイリジウム単核錯体を合成する。光触媒として用いる  $\text{WO}_3$  電極上に、合成したイリジウム錯体を吸着する。作成した電極の水の酸化能を電気化学的手法で評価する。

#### (2) 光燃料電池の作成と性能評価

研究方法 1-③で開発したイリジウム単核錯体および  $\text{WO}_3$  電極をアノード触媒として用いて、光燃料電池を作成し、その性能を評価する。カソード電極触媒は、白金を用いる。

### 4. 研究成果

(1) 光燃料電池のアノード触媒の開発 (*Chem. Lett.* 2015, 44(9), 1263. *Chem. Commun.* 2015, 51(63), 12589.)

①  $\mu$ -ヒドロキソ二核鉄錯体と酸素との反応によって合成した  $\mu$ -オキソ三核鉄錯体は、エレクトロスプレーイオン化質量分析法および元素分析、吸収スペクトルによって同定した。結晶構造は、X線結晶構造解析によって行い、鉄三核金属中心がオキソ架橋によって、六員環構造であることがわかった (図 1)。オキソ配位子が酸素分子に由来していることは、 $^{18}\text{O}_2$  を用いた同位体実験によって明らかにした。 $\mu$ -オキソ三核鉄錯体の水の酸化能は、硝酸セリウムアンモニウムを酸化剤として用い、反応溶液の酸素濃度を酸素センサーによって観測することで評価した。

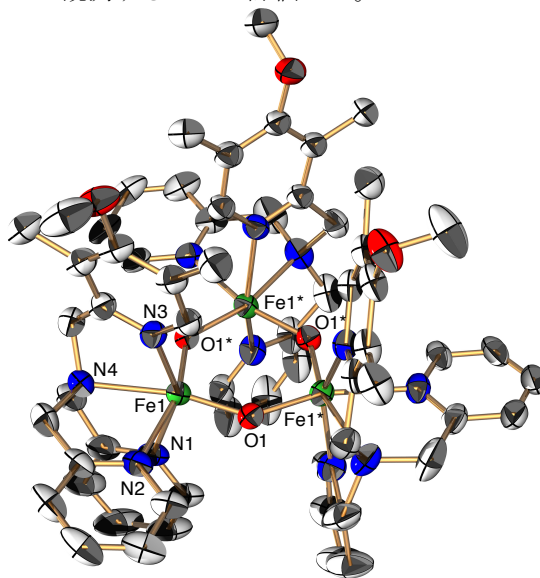


図 1  $\mu$ -オキソ三核鉄錯体の ORTEP 図。

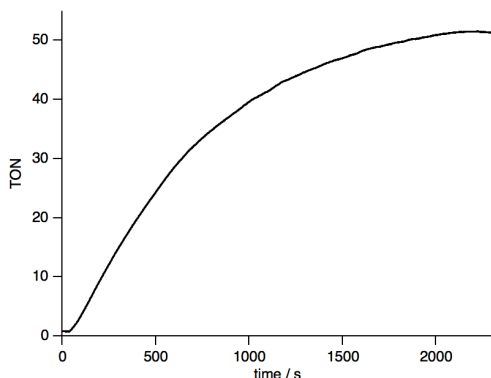


図2 触媒回転数 (TON) の時間変化.

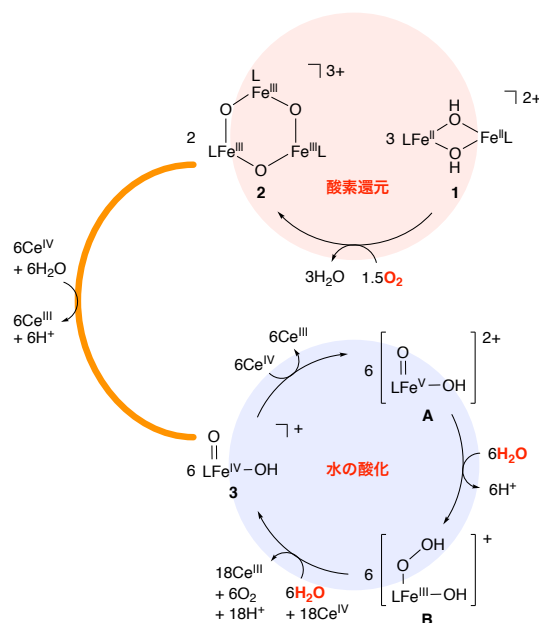


図3  $\mu$ -オキソ三核鉄錯体の水の酸化反応メカニズム.

$\mu$ -オキソ三核鉄錯体は、触媒回転数 (TON) 50 で水を酸化した (図 2)。触媒反応中間体として、高原子価  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  オキソヒドロキソ種を観測した (図 3)。

②酸素雰囲気下、有機ケイ素配位子をもつイリジウム有機金属錯体 (図 4) の有機金属化学気相成長法を用いて、アモルファスシリコンに担持された酸化イリジウムを製膜した。酸化イリジウムがアモルファスシリコンに均一に分布していることを、X 線光電子分光法およびエネルギー分散型 X 線分析法で明らかにした。製膜した酸化イリジウムの水の酸化能は、電気化学的な水の酸化反応によって生成した酸素の定量、ターフェルプロット、インピーダンス測定によって評価した。製膜した酸化イリジウムの水の酸化触媒能を、pH 0-12 で調べたところ、pH 0 では、これまでに他の研究グループで作成された酸化イリジウムを凌駕する触媒回転頻度 (TOF) で水を酸化した (図 5)。また、この触媒能は 24 時間の水の酸化反応実験においても、その性

能をほぼ維持できることがわかった (図 6)。

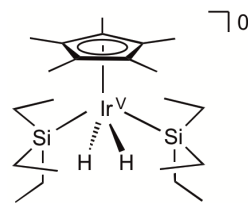


図4 有機ケイ素配位子をもつイリジウム錯体.

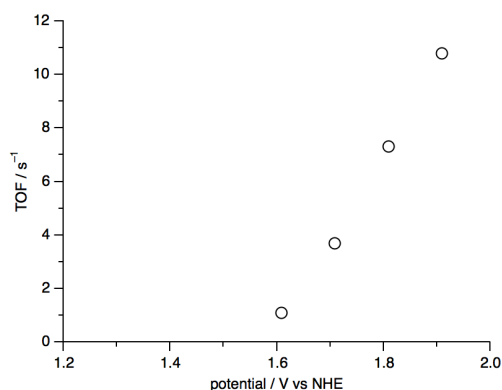


図5 水の酸化反応の TOF と電位.

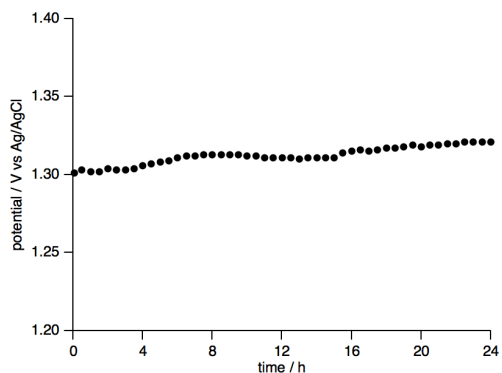


図6 定電圧の安定性測定 (pH 0, 1.0 mA/cm<sup>2</sup>).

③ペンタメチルシクロペンタジエニルおよびピリジンジカルボン酸を配位子とするイリジウム錯体を合成した (図 7)。光触媒として用いた酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) 上にイリジウム錯体を吸着することで電極の作成を行った。イリジウム錯体の吸着は、X 線光電子分光法およびエネルギー分散型 X 線分析法によって確認した。X 線光電子スペクトルでは、吸着前のイリジウム錯体と  $\text{WO}_3$  上に吸着したイリジウム錯体が、ほぼ同じ結合エネルギーのイリジウムの  $4f_{7/2}$  および  $4f_{5/2}$  のピークを示したことから、吸着後も図 8 で示した構造を維持していることが示唆された。作成した電極の水の酸化能は、電気化学的手法によって評価し、発生した酸素は酸素センサーによって測定した。0.4 V vs Ag/AgCl の電圧を印加しながら、電極へ照射することで、水からの酸素発生が確認できた。また、作成した電極のリニアスイープボルタモグラムでは、暗所もしくはイリジウム錯体を取り除くと、電流値が大幅に減少するため、 $\text{WO}_3$  電極に吸着したイリジウム錯体が、光照

射によって水の酸化を可能にしていることが明らかになった。

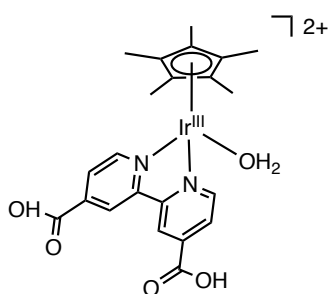


図7 単核イリジウム錯体.

(2) (1)–③で作成した電極をアノード電極および白金をカソード触媒に用いて、光燃料電池を作成した。擬似太陽光を光源として使用したところ、作成した電池の開回路電圧と最大電力密度は、それぞれ 0.6 V と  $18 \mu\text{W cm}^{-2}$  であった。また、この測定の際に発生する酸素を酸素センサーによって測定し、水の酸化のファラデー効率を 27% と算出した。コントロール実験として、暗所またはイリジウム錯体を吸着していない  $\text{WO}_3$  電極で、同様の実験を行ったところ、最大電力密度および発生した酸素量が減少したことから、イリジウム錯体が照射下で、水の酸化触媒として機能していることが示唆された。つまり、本研究課題では分子触媒を用いた光燃料電池の作成することに成功した。得られた研究成果を論文に投稿中である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

(1) Yatabe, Takeshi; Kishima, Takahiro; Nagano, Hideaki; Matsumoto, Takahiro; Yamasaki, Mikio; Yoon, Ki-Seok; Ogo, Seiji. Structure and Reactivity of a Ru-based Peroxide Complex as a Reactive Intermediate of  $\text{O}_2$ -Promoted Activation of a C–H Bond in a  $\text{Cp}^*$  Ligand. *Chem. Lett.* **2017**, *46(1)*, 74–76. 査読有 DOI: 10.1246/cl.160909

(2) Yatabe, Takeshi; Kikkawa, Mitsuhiro; Matsumoto, Takahiro; Urabe, Keishi; Robertson, Andrew; Nakai, Hidetaka; Ogo, Seiji. An Fe-Based Model for Metabolism Linking between  $\text{O}_2$ -Reduction and  $\text{H}_2\text{O}$ -Oxidation. *Chem. Lett.* **2015**, *44(9)*, 1263–1265. 査読有 DOI: 10.1246/cl.150468

(3) Tran, Viet-Ha; Yatabe, Takeshi; Matsumoto, Takahiro; Nakai, Hidetaka; Suzuki, Kazuharu; Enomoto, Takao; Hibino, Takashi; Kaneko, Kenji; Ogo, Seiji. An IrSi Oxide Film as

a Highly Active Water-Oxidation Catalyst in Acidic Media. *Chem. Commun.* **2015**, *51(63)*, 12589–12592. 査読有 DOI: 10.1039/c5cc04286k

(4) Yoshimoto, Koji; Yatabe, Takeshi; Matsumoto, Takahiro; Tran, Viet-Ha; Robertson, Andrew; Nakai, Hidetaka; Asazawa, Koichiro; Tanaka, Hirohisa; Ogo, Seiji. Inorganic Clusters with a  $[\text{Fe}_2\text{MoOS}_3]$  Core—A Functional Model for Acetylene Reduction by Nitrogenases. *Dalton Trans.* **2016**, *45(37)*, 14620–14627. 査読有 DOI: 10.1039/C6DT01655C

[学会発表] (計 1 件)

発表者：谷田部剛史、松本崇弘、中井英隆、小江誠司

発表表題：New Strategy of artificial photosynthesis.

学会名：第 65 回錯体化学討論会

発表年月日：平成 27 年 9 月 2 1 日

発表場所：奈良女子大学

[その他]

ホームページ

小江研究室

<http://web.cstm.kyushu-u.ac.jp/ogo/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

谷田部 剛史 (YATABE Takeshi)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：00748387

##### (2) 研究分担者：なし

##### (3) 連携研究者：なし

##### (4) 研究協力者：なし