

令和元年5月31日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05726

研究課題名(和文) 超高効率な太陽光水分解反応を可能にする分子性タンデムセルの開発

研究課題名(英文) Development of Molecular-Based Tandem Cells Enabling Highly Efficient Solar Water Splitting Reaction

研究代表者

小澤 弘宜(Ozawa, Hironobu)

九州大学・理学研究院・准教授

研究者番号：30572804

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ルテニウム錯体色素を修飾したTiO₂電極(アノード)と白金ポルフィリン水素生成触媒を修飾したTiO₂電極(カソード)を導線のみで接続した外部バイアスフリーの分子性色素増感光電気化学セルにおいて、犠牲還元剤の存在下、アノードに可視光照射を行うと、カソード上において自発的に水素生成触媒反応が進行することを見出した。また、本分子性色素増感光電気化学セルにおいて起電力が生じる理由、すなわち、高エネルギー電子がアノードからカソードへ移動する理由を明らかにすることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、両極にTiO₂を用いた分子性色素増感光電気化学セルにおいて、アノードのTiO₂伝導帯に充填された高エネルギー電子がカソードのTiO₂伝導帯に自発的に移動すること、およびカソード上において白金ポルフィリン触媒が自発的に高エネルギー電子を用いて水素生成反応を進行することを見出した。高エネルギー電子の移動、およびこれを用いた水素生成触媒反応が自発的に進行する光触媒反応系の開発に成功したことは、持続性社会の構築に向けて大きく貢献すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, it has been found that hydrogen evolving reaction proceeds even under bias-free condition in our molecular-based photoelectrochemical cell, which consists of the TiO₂ photoanode modified with a polypyridyl ruthenium complex sensitizer and the TiO₂ cathode modified with a platinum porphyrin hydrogen evolving catalyst, upon visible light irradiation only to the photoanode. We have successfully elucidated the origin of the electromotive force required to flow electrons from the anode to the cathode in our photoelectrochemical cell.

研究分野：錯体化学

キーワード：光電気化学セル 水素生成 錯体触媒 錯体色素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

色素分子と酸素生成触媒分子、および色素分子や水素生成触媒分子を半導体表面に固定化した修飾電極からなる分子性色素増感光電気化学セル(分子性 DSPEC)による太陽光分解は、水素と酸素を分離して生成することができるため、理想的な光触媒反応系として注目されていた。しかし既存の分子性 DSPEC は、長時間の安定性が乏しいことや、太陽光分解の駆動に対して比較的大きな外部バイアスを必要とするなど、克服すべき課題が多い状況であった。

2. 研究の目的

本研究課題においては、高い耐久性を示し、かつ効率の良い太陽光分解を駆動することのできる分子性 DSPEC の開発を目指して研究をおこなった。

3. 研究の方法

本研究課題では、上記の目的達成のため、機能性分子を半導体表面に強固に固定化する方法の確立、高機能な色素分子の開発、および高活性な酸素生成触媒分子や水素生成触媒分子の開発を行った。

4. 研究成果

図1に示すように、分子性 DSPEC は色素分子(Dye)と酸素生成触媒分子(WOC)を修飾したアノード、および色素分子と水素生成触媒分子(WRC)を修飾したカソードからなる光触媒反応系であり、アノード材料としては主に n 型半導体である TiO_2 、カソード材料としては p 型半導体である NiO が用いられている。各種機能性分子を金属酸化物半導体に固定化した修飾電極においては、水溶液中において機能性分子が半導体表面から容易に脱離してしまうという問題点が良く知られており、分子性 DSPEC による太陽光分解を達成するためには、課題(i)水溶液中においても各種機能性分子を半導体表面に強固に固定化できる手法を確立することが最重要課題であると言える。

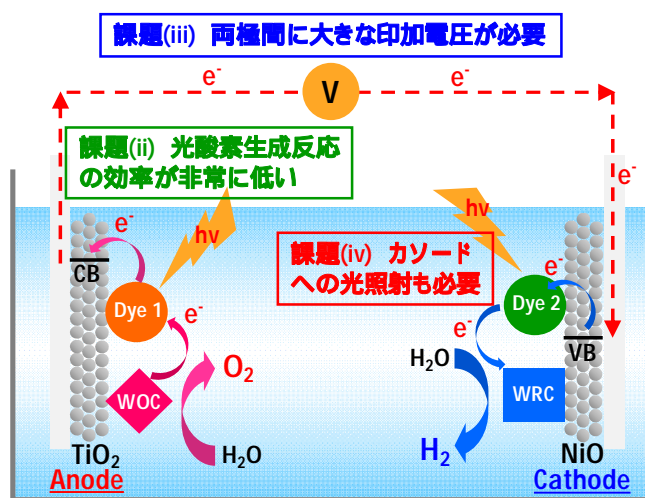


図1 既存の分子性 DSPEC の概略図とその課題

一方、最近、L. Sun や E. Reisner らによって報告された分子性 DSPEC は太陽光分解に成功しているが、図1に示すように、その駆動にはアノードとカソードの間に 1.0 V を超える非常に大きな外部電圧を印加する必要があるなど、アノードだけでなくカソードに対しても可視光照射を行う必要があるなど、大きな外部バイアスの印加を必要としている。外部バイアスの印加を必要としない太陽光分解(ノンバイアス太陽光分解)を達成するためには、課題(ii)アノード上における光酸素生成反応の効率を向上させること、課題(iii): 外部電圧の印加を必要とせずアノードからカソードへの高エネルギー電子の移動を可能にすること、そして課題(iv): カソード上において高エネルギー電子を用いた水素生成反応を自発的に進行させること、が必要不可欠である。

一方、我々は独自のコンセプトに基づいたアイデアを取り入れることによって、上記の課題のうち(i)、(iii)、および(iv)を解決することに成功した。以下にその成果を簡潔に述べる。

研究成果(1): 水溶液中においても高い安定性を示すピリジンアンカー

我々は以前、有機溶媒中においてピリジン環が TiO_2 に対するアンカー基として有効である事を報告した。ピリジンアンカーは、窒素原子の非共有電子対によって TiO_2 のチタン原子と配位結合を形成することによって機能性分子を化学吸着させる。従って、従来型のアンカー基を用いた場合に見られるような加水分解は進行せず、水溶液中においても機能性分子を強固に半導体表面に化学吸着させることが可能であると期待される。我々は、ピリジンアンカーを有するルテニウム錯体色素(図2の Ru-qpy)が従来型のアンカー基を有するルテニウム錯体色素と比べ、水溶液中において遥かに強固に TiO_2 表面に化学吸着することを初めて見出した(雑誌論文 *Chem. Commun.*, 2017)。本成果によって我々は、上記の課題(i)を解決する事に成功した。

研究成果(2)：極めて小さな過電圧で水素生成反応を駆動する白金ポルフィリン触媒

これまでに我々は、ある種の白金錯体は 150 mV ほどの非常に小さな過電圧下においても水からの水素生成触媒反応を駆動できることを明らかにしている。この成果を基にして我々は、白金ポルフィリン錯体(図 2 の PtP-py)が、50 mV 以下という極めて小さな過電圧下でも水素生成触媒反応を駆動できること、および白金ポルフィリンを修飾した TiO₂ 電極をカソードに用いることによって、高エネルギー電子を用いた水素生成触媒反応を自発的に進行させることができることを初めて見出した(雑誌論文, *Dalton Trans.*, 2017)。これらの成果によって我々は、課題(iii)を解決する事に成功した。

研究成果(3)：アノードからカソードへ的高エネルギー電子の自発的な移動を可能にする、両極に TiO₂ を用いた分子性 DSPEC

既存の分子性 DSPEC においては、アノードに n 型半導体、カソードに p 型半導体がいわれているのが一般的である。一方我々は、図 2 に示すような両極に TiO₂ を用いた分子性 DSPEC において、「アノードに対してのみ可視光照射を行うことによって、アノードからカソードへ高エネルギー電子が自発的に移動する」という非常に興味深い現象が起きることを見出した(雑誌論文, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019)。本分子性 DSPEC においては、アノードへの可視光照射によって Ru-qpy から TiO₂ 伝導帯への効率の良い電子移動が進行し、TiO₂ 伝導帯に高エネルギーの励起電子が充填されることによってフェルミ順位が上昇する。この結果、アノードの TiO₂ のフェルミ準位と、カソードの TiO₂ のフェルミ順位との間に電位差(光誘起起電力)が生じるため、一切の外部電圧の印加を必要とせず、アノードからカソードへ高エネルギー電子が自発的に移動するということを明らかにした。本成果によって我々は、課題(ii)を解決する事に成功した。

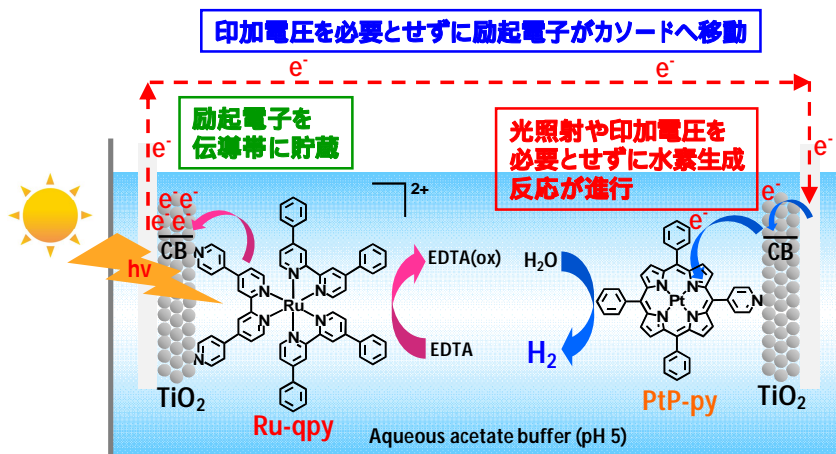


図 2 TiO₂ を両極に用いた分子性 DSPEC による太陽光水素生成反応とその特長

以上の 3 つの研究成果を集約すると、我々が開発した両極に TiO₂ を用いた分子性 DSPEC は、アノードへの可視光照射によって生じた高エネルギーの励起電子を TiO₂ 伝導帯に貯蔵することができ、高エネルギー電子のカソードへの移動、およびカソードにおける水素生成反応を自発的に進行させることができるという極めて特異的で優れたアドバンテージを有する光触媒反応系である。すなわち、上述の課題(ii)(アノード上における光酸素生成反応の効率を向上させる)を解決し、光酸素生成反応によって生じる高エネルギーの励起電子を効率良く伝導帯に貯蔵することができれば、ノンバイアス太陽光水分解を達成できると期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

A New Class of Molecular-Based Photoelectrochemical Cell for Solar Hydrogen Production Consisting of Two Mesoporous TiO₂ Electrodes

Kohei Morita, Ken Sakai,* Hironobu Ozawa*

ACS Appl. Energy Mater., 2019, 2, 987-992.

DOI: 10.1021/acsaem.8b01992

A Platinum Porphyrin Modified TiO₂ Electrode for Photoelectrochemical Hydrogen Production from Neutral Water Driven by the Conduction Band Edge Potential of TiO₂

Kohei Morita, Kohei Takijiri, Ken Sakai,* Hironobu Ozawa*

Dalton Trans., 2017, 46, 15181-15185.

DOI: 10.1039/c7dt03710d

Highly Stable Chemisorption of Dyes with Pyridyl Anchors over TiO₂: Application in Dye-Sensitized Photoelectrochemical Water Reduction in Aqueous Media

Kohei Takijiri, Kohei Morita, Takashi Nakazono, Ken Sakai,* Hironobu Ozawa*

Chem. Commun., 2017, 53, 3042-3045.

DOI: 10.1039/c6cc10321a

Synthesis and Characterization of a RuPt-Based Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Device Tethered to a Single Viologen Acceptor

Masayuki Miyaji, Kyoji Kitamoto, Hironobu Ozawa,* Ken Sakai*

Eur. J. Inorg. Chem., **2017**, 1237-1244.

DOI:10.1002/ejic.201601346

Improved Photocatalytic Hydrogen Evolution Driven by Chloro(terpyridine)platinum(II) Derivatives Tethered to a Single Pendant Viologen Acceptor

Shu Lin, Kyoji Kitamoto, Hironobu Ozawa,* Ken Sakai*

Dalton Trans., **2016**, 45, 10643-10654.

DOI: 10.1039/C6DT01456A

Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Ruthenium Sensitizer Bearing a Hexylthiophene Modified Terpyridine Ligand

Hironobu Ozawa, Takahito Sugiura, Takahiro Kuroda, Kouya Nozawa, Hironori Arakawa*

J. Mater. Chem. A, **2016**, 4, 1726-1770.

DOI: 10.1039/C5TA10393B

[学会発表](計 22件)

分子性色素増感光電気化学セルによる太陽光水分解

小澤弘宜

日本化学会第99春季年会、1S4-05、甲南大学、2019年3月16~19日

The Origin of the Electromotive Force in a Photoelectrochemical Cell Consisting of Two TiO₂ Electrodes

Kohei Morita, Ken Sakai, Hironobu Ozawa

日本化学会第99春季年会、3C3-10、甲南大学、2019年3月16~19日

分子性触媒および色素を用いた光電気化学セルによる太陽光水分解反応

小澤 弘宜

第7回 錯体化学若手の会 九州・沖縄支部勉強会、九州大学、2018年12月1日

A Platinum Porphyrin Hydrogen Evolution Catalyst Anchored over TiO₂: High Stability and Low Potential

Kohei Morita, Ken Sakai, Hironobu Ozawa

錯体化学会 第68回討論会、1PF-003、仙台、2018年7月28~30日

分子性触媒修飾 TiO₂ 電極を両極に用いた電気化学セルによる水分解反応

赤嶺勝広・酒井 健・小澤弘宜

錯体化学会 第68回討論会、1PA-006、仙台、2018年7月28~30日

ルテニウム錯体色素修飾 TiO₂ 電極をフォトアノードとして用いた光電気化学セルによる近赤外光水素生成

丁 亨鎮、酒井 健、小澤弘宜

錯体化学会 第68回討論会、2PF-018、仙台、2018年7月28~30日

Solar Driven Hydrogen Production in a Molecular-Based Photoelectrochemical Cell Consisting of Two TiO₂ electrodes

Hironobu Ozawa

International Conference on Coordination Chemistry, A01963-H0, Jul. 30-Aug. 4, 2018, Sendai, Japan

Solar Driven Hydrogen Production in a Photoelectrochemical Cell Using a Pt Porphyrin Modified TiO₂ Cathode

Kohei Morita, Ken Sakai, Hironobu Ozawa

International Conference on Coordination Chemistry, A01654-KM, Jul. 30-Aug. 4, 2018, Sendai, Japan

Electrochemical Oxygen Evolution Catalyzed by a Cobalt Porphyrin Modified TiO₂ Electrode

Katsuhiro Akamine, Ken Sakai, Hironobu Ozawa
International Conference on Coordination Chemistry, S33-P10, Jul. 30-Aug. 4, 2018, Sendai,
Japan

A Ruthenium Photosensitizer Modified TiO₂ Electrode for Near-Infrared Light-Driven
Hydrogen Evolution

Hyengjin Jeong, Ken Sakai, Hironobu Ozawa
International Conference on Coordination Chemistry, S03-P27, Jul. 30-Aug. 4, 2018, Sendai,
Japan

白金ポルフィリン触媒修飾 TiO₂ 電極をカソードとして用いた光電気化学セルによる太陽光
水素生成反応

森田浩平・瀧尻孝平・酒井 健・小澤弘宜
日本化学会第 98 春季年会、1A6-31、日本大学、平成 30 年 3 月 20~23 日

コバルトポルフィリン触媒を修飾した TiO₂ 電極を用いた電気化学的酸素発生

赤嶺勝広・酒井 健・小澤弘宜
日本化学会第 98 春季年会、3A7-28、日本大学、平成 30 年 3 月 20~23 日

近赤外光増感ルテニウム錯体色素で修飾した TiO₂ 電極を用いた光電気化学セルによる水素
生成反応

丁 亨鎮・酒井 健・小澤弘宜
日本化学会第 98 春季年会、3A7-38、日本大学、平成 30 年 3 月 20~23 日

Visible-Light-Driven Hydrogen Production from Water in a Molecular-Based
Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cell

Hironobu Ozawa
4th Japan-Canada Joint Symposium on Coordination Chemistry, JL-21, Fukuoka and Miyazaki,
Nov. 27-30, 2017

白金ポルフィリン錯体触媒修飾 TiO₂ 電極をカソードとして用いた光電気化学セルによる水
素生成反応

森田浩平・瀧尻孝平・酒井 健・小澤弘宜
錯体化学会 第 67 回討論会、1Fa-06、北海道大学、平成 29 年 9 月 16 日~18 日

瀧尻孝平・森田浩平・酒井 健・小澤弘宜
ピリジンアンカーを有する種々のルテニウム錯体色素で修飾した TiO₂ フォトアノードを用い
た光電気化学セルによる光水素生成反応

錯体化学会 第 67 回討論会、3PF-002、北海道大学、平成 29 年 9 月 16 日~18 日

種々の電子吸引基を導入したルテニウム錯体色素を修飾したチタニアフォトアノードを用い
た光電気化学セルによる光水素生成反応

瀧尻孝平・森田浩平・酒井 健・小澤弘宜
第 29 回配位化合物の光化学討論会、P-44、宮崎大学、平成 29 年 8 月 5 日~7 日

低過電圧で水素生成反応を駆動する高耐久性白金錯体修飾電極

森田浩平・小澤弘宜・酒井 健
日本化学会第 97 春季年会、3G4-13、慶應義塾大学、平成 29 年 3 月 16~19 日

ピリジンアンカーを有するルテニウム錯体色素を用いた高耐久性光電気化学セルによる水素
生成反応

瀧尻孝平・小澤弘宜・酒井 健
日本化学会第 97 春季年会、1G5-03、慶應義塾大学、平成 29 年 3 月 16~19 日

ピリジンアンカー導入型白金ポルフィリン錯体を修飾した水素生成電極の作製と機能評価

森田浩平・小澤弘宜・酒井 健
錯体化学会 第 66 回討論会、2PF-42、福岡大学、平成 28 年 9 月 10~12 日

①ピリジンアンカーを有する新規ルテニウム錯体色素の合成及びその修飾電極の作製

濱桐 真・小澤弘宜・酒井 健
錯体化学会 第 66 回討論会、2PA-081、福岡大学、平成 28 年 9 月 10~12 日

②クォーターピリジンをアンカー基として有するルテニウム錯体色素の合成及びその吸脱着挙

動の評価

瀧尻孝平・小澤弘宜・酒井 健

錯体化学会 第 66 回討論会、1PA-055、福岡大学、平成 28 年 9 月 10～12 日

〔図書〕(計 1 件)

ノンバイアスで水の完全分解に成功！分子性タンデムセルによる可視光水分解反応

小澤弘宜

月刊化学 注目の論文, 化学同人, 2016, 71, 57-58.

〔その他〕

ホームページ等

http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Sakutai/sakai_group_top.html

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。