

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14321

研究課題名（和文）高効率二段階励起型水分解系の構築を目的とした新規レドックス対の設計と開発

研究課題名（英文）Development of Two-step Water Splitting Systems by using Polyoxometalate

研究代表者

富田 修 (Tomita, Osamu)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：40801303

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：太陽光を利用したクリーンな水素製造法として、半導体光触媒を用いた二段階励起型水分解系が報告されている。水素生成と酸素生成にそれぞれ異なる光触媒が用いられ、水溶液中に添加したレドックス対が、両者間の電子伝達を担う。本課題では、ポリオキソメタレート材料をベースとして効率的に電子伝達を行うレドックス対の開発を行い、水分解系に適用可能な新規レドックス対を適用し、水素と酸素の同時生成を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二段階励起型水分解系に適用可能なレドックス対は少なく、本系に適したレドックス対の物性は不明な状況にあった。したがって本系の高効率化には、光触媒材料の開発のみならず、電子伝達を効率的に行うレドックス対の開発もまた重要な戦略となり、物性が水分解効率に与える影響を体系的に議論する必要があった。本成果は、物性が異なるレドックス対を新たに見出したことにあり、水分解効率向上に向けた知見を与えるものである。

研究成果の概要（英文）：Water splitting systems based on two-step photoexcitation, so-called Z-scheme systems, have recently been developed and proven as a promising approach to harvesting a wider range of visible light. The redox couple added in the aqueous solution works as electron mediator between two photocatalysts. Here, we have paid attention to the use of transition metal-substituted-polyoxometalates, most of which are known to exhibit reversible redox behavior derived from valence differences between the incorporated transition metals, as effective shuttle redox mediators.

In the present study, transition metal-substituted polyoxometalates were prepared and employed as redox mediator to pursue the availability of polyoxometalate. These polyoxometalates were revealed to function as effective shuttle redox mediator between the two photocatalysts under visible light irradiation.

研究分野：光触媒化学

キーワード：レドックス対 ポリオキソメタレート 二段階励起型水分解 半導体 光触媒 水素生成

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

半導体光触媒を用いる水の分解反応は、クリーンなエネルギーキャリアとして期待される水素 ( $H_2$ ) を、太陽光を用いて水から直接製造できる可能性を有しており、理想的な光エネルギー変換技術の候補の1つとして盛んに研究が行われてきた。これまでに、可視光を有効に利用できる系として、二段階励起型水分解系が開発・報告されている (*Chem. Phys. Lett.*, 2001, 344, 339-344, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2007, 80, 12, 2457-2464, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2011, 84, 1000-1030, *Mrs Bull.*, 2011, 36, 32-38, *Chem. Rev.*, 2018, 118, 5201-5241 など)。二段階励起型水分解系では、 $H_2$  生成と酸素 ( $O_2$ ) 生成の各光触媒系に必要なエネルギーが低減され、可視光の利用が容易になる。図1には、二段階励起型水分解系のスキームを示す。図1に示したように、可逆な電子伝達を担うレドックス対を介して、 $H_2$  生成用と  $O_2$  生成用の二種類の適切な光触媒粒子を組み合わせることによって、可視光水分解が達成できる。

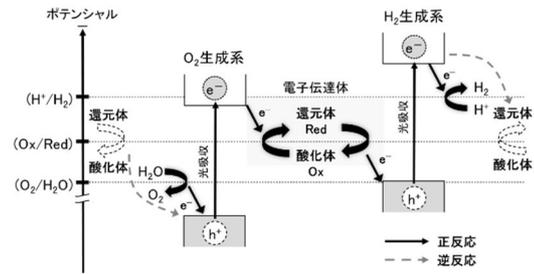


図1. 二段階励起型水分解系

本水分解系においてレドックス対が担う機能は、極めて重要である。 $H_2$  生成系と  $O_2$  生成系それぞれの光触媒上で熱力学的に有利な逆反応 (図1中の破線) が優先的に起こることに起因して、本水分解系を構築することは容易ではない。 $H_2$  生成系では、逆反応すなわち、励起電子による酸化体 (Ox) から還元体 (Red) への還元 ( $Ox + e^- \rightarrow Red$ ) が、 $H_2O$  の還元による  $H_2$  生成 ( $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ) よりも起こりやすい。一方の  $O_2$  生成系では、正孔による還元体の酸化体への酸化 ( $Red + h^+ \rightarrow Ox$ ) が、 $H_2O$  の酸化による  $O_2$  生成 ( $2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$ ) よりも優先的に進行する。また  $H_2$  生成系と  $O_2$  生成系では、望まれる水溶液中のレドックス対の最適な濃度が異なるため、還元体と酸化体の両方を含む水溶液中で、二種類の光触媒上で  $H_2$  と  $O_2$  の同時生成は、通常容易には進行しない。光触媒とレドックス対の適切な組み合わせ、すなわち、光励起キャリアが正反応を起こす選択性が重要となる。水溶液中で安定に酸化還元を繰り返し、かつその酸化還元電位が適切なレドックス対として、これまでにヨウ素系 ( $IO_3^-/I^-$ ) や鉄系 ( $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ) レドックス対などが主に用いられてきたが、本系に適用可能なレドックス対はそもそも少なく、他の適用可能なレドックス対の種類は、コバルト錯体 ( $[Co(bpy)_3]^{3+/2+}$ ,  $[Co(phen)_3]^{3+/2+}$ ) (*J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 5441-5449), パナジウム系 ( $VO_2^+/VO^{2+}$ ) (*J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 9691-9697), 固体電子伝達体として還元型酸化グラフェン (*J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 11054-11057) などを用いた数例のみといえる。したがって本研究分野の背景として、量子収率改善に向けた光触媒材料の開発のみならず、両光触媒間の電子伝達を効率的に行うレドックス対の設計・開発が1つの重要な戦略になると同時に、レドックス対として適した物性を検証することが求められてきたといえる。

二段階励起型水分解系に適用可能なレドックス対は、上記に記したように、一部に限定されてきた。この課題を解決しうる1つの方針として申請者らは、ポリオキシメタレート材料の開発と適用を行ってきた。ポリオキシメタレートは、アニオン性の金属酸化物であり、いくつか代表的な構造が知られている。ケギン型ヘテロポリオキシメタレートや、骨格の一部を他の遷移金属で置換した遷移金属置換ケギン型ポリオキシメタレートなどが挙げられる。ポリオキシメタレートは、構成する金属種の一部の原子価変化に由来する安定な酸化還元挙動を示し、骨格構造および構成元素 (中心元素, 骨格元素, 導入元素など) によって、異なる酸化還元電位を有する (*J. Mol. Catal. A Chem.*, 1996, 114, 221-228, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 219-237 など)。本材料は、構造多様性に富んだ材料群であり、さらに、遷移金属を導入した化合物では、可逆な核数の制御も可能であることが知られている。よって、ポリオキシメタレート材料の酸化還元を利用することによって、新規光触媒材料を従来のレドックス対と組み合わせた研究と並び、多様な新規レドックス対を光触媒材料に組み合わせる視点から研究を遂行することが可能となり、本水分解系を展開させるものと期待される。

本申請課題の開始段階において申請者らは、骨格に導入したマンガン (Mn) の酸化還元をレドックス対とする二段階励起型可視光水分解を実証してきたが (*ChemSusChem*, 2016, 9, 2201-2208), ポリオキシメタレート材料を展開し、ポリオキシメタレートのレドックス対としての汎用性を検証するとともに、レドックス対として適したポリオキシメタレートの物性を系統的に検証する必要があった。

### 2. 研究の目的

本申請課題では、高性能な新規水分解用ポリオキシメタレートレドックス対の開発およびポリオキシメタレートをレドックス対として用いる二段階励起型水分解系の高効率化に向けた指針を得ることを目的として、異なる遷移金属を置換したいくつかのポリオキシメタレートを合成し、それらの電気化学的酸化還元挙動、光吸収などの基本的な物性が、水分解の効率に与える影響を系統的に検討し、二段階励起型水分解のレドックス対として適用した。

### 3. 研究の方法

新規レドックス対の候補として、既に水分解系のレドックス対として機能することを申請者ら

が報告していた Mn を置換したポリオキシメタレートと同じケギン型構造を有し、ここに Mn と異なる遷移金属を導入したいいくつかのポリオキシメタレートに着目した。Mn を置換したポリオキシメタレートよりも卑側に酸化還元電位を有することが報告されている、モリブデン (Mo) 置換ポリオキシメタレートおよび、Mn 系と近い酸化還元電位を有するバナジウム (V) 置換ポリオキシメタレート、さらに、より正の酸化還元電位を有するコバルト (Co) 置換ポリオキシメタレートに着目した。なお、これらはいずれも既報を参考にして、中心元素がケイ素 (Si) より構成される構造を合成した (*Inorg. Synth.*, 1990, 27, 85-96, *Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, 32, 3875-3890, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104 3194-3202, *J. Coord. Chem.*, 1979, 9, 245-249, *Can. J. Chem.*, 2001, 79, 802-808)。ここから得られた知見を基に、V 置換ポリオキシメタレートに関しては、中心元素の異なるポリオキシメタレートを合成し、V の酸化還元電位の変化が、水分解における気体生成速度に与える影響を検討した。各種の物性評価により、目的とする構造のポリオキシメタレートが得られたことを確認した後、バルク電解セルを用いた電気化学的酸化あるいは還元処理を施して、酸化体 (導入した遷移金属に関して  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$  を含むポリオキシメタレート) と還元体 ( $\text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  を含むポリオキシメタレート) をそれぞれ調製した。合成した一連のポリオキシメタレートに関して、反応溶液中の構造安定性、電気化学的な酸化還元挙動、光吸収などの基本的な物性を評価した。光触媒粒子として基本的には、水素生成系可視光応答型光触媒として機能することが報告されている Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 粒子 (*J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 8992-8995), 酸素生成反応は、酸素生成系可視光応答型光触媒として機能することが報告されている PtO<sub>x</sub>/WO<sub>3</sub> 粒子 (*ChemSusChem*, 2011, 4, 228-237) を用い、酸化体 ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$  を含むポリオキシメタレート) を電子受容体とする酸素生成 (半反応), 還元体 ( $\text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  を含むポリオキシメタレート) を電子供与体とする水素生成 (半反応) およびこれらをレドックス対とする水分解反応を評価して、ポリオキシメタレートの物性と光触媒反応速度の関係を検討した。

#### 4. 研究成果

電解質水溶液に、所定量の各ポリオキシメタレートを溶解させ、グラッシーカーボンを作用極とするサイクリックボルタモグラムを測定した結果、遷移金属を導入していない欠損型ポリオキシメタレート ( $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ ) では、骨格中の  $\text{W}^{6+}$  種の酸化還元には帰属されるピークのみが観察された。一方、遷移金属を導入した各ポリオキシメタレートでは、これらに加えて、 $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  の酸化還元には帰属される可逆なピークが既報通り観察された。

各ポリオキシメタレートの還元体のいずれかを水溶液に加え、Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 光触媒粒子を懸濁させ可視光を照射したところ、ポリオキシメタレート非存在下の場合に比べて、Mo または V のいずれかを含有するポリオキシメタレートを添加した場合には H<sub>2</sub> 生成速度が増加した。また、いずれのポリオキシメタレートをを用いた場合にも、光触媒粒子非存在下では、気体生成はみられなかった。これらのことから、これらのポリオキシメタレートは、電子供与体として機能することが考えられる。ただし、Co を含むポリオキシメタレートは、非存在下の場合と同様の速度であった。Mo または V のいずれかを含有するポリオキシメタレートをを用いた場合、反応後、光触媒粒子を除去した上澄み溶液の吸収スペクトルには、合成直後の酸化体に極めて類似した吸収が観察され、この吸収から見積もられる酸化体の生成量が H<sub>2</sub> 生成量から期待される量論量におよそ一致した。よって、励起電子がプロトンの還元による H<sub>2</sub> 生成を進行させる一方、Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 表面において還元体が酸化されたといえる。Co を含むポリオキシメタレートでは、その酸化還元電位が貴な位置にあり、光触媒表面上の酸化反応が遅かったと考えられる。

各ポリオキシメタレートの酸化体のいずれかを水溶液に加え、PtO<sub>x</sub>/WO<sub>3</sub> 光触媒粒子を懸濁させ可視光を照射したところ、いずれのポリオキシメタレートをを用いた場合にも可視光照射の開始とともに O<sub>2</sub> 生成が進行し、V および Co を含むポリオキシメタレートをを用いた場合には、添加したポリオキシメタレート量から想定されるほぼ量論量の O<sub>2</sub> が生成して飽和した。上澄み溶液の吸収スペクトルには、それぞれの還元体に帰属される波形が観察された。Co を含むポリオキシメタレートをを用いた場合、最も高い O<sub>2</sub> 生成速度を示し、この要因の 1 つとして、 $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  の酸化還元電位が最も貴な位置にあることによって、励起電子による  $\text{Co}^{\text{III}}$  を含むポリオキシメタレートの還元が速やかに起こったことが想定される。また、 $\text{Co}^{\text{III}}$  を含むポリオキシメタレートでは、他の遷移金属を含むポリオキシメタレートと比べて可視光領域の吸収が最も小さいことも高い O<sub>2</sub> 生成速度の要因の 1 つとして考えられる。Mo を含むポリオキシメタレートをを用いた場合には、O<sub>2</sub> の生成が確認されたものの、その速度は光照射時間の経過とともに低下した。一連のポリオキシメタレートの中で、その酸化還元電位が最も卑側にあることから、WO<sub>3</sub> の光吸収により生成した正孔による還元体の再酸化 ( $\text{Red} + \text{h}^+ \rightarrow \text{Ox}$ ) が併発し、目的とする水の酸化による O<sub>2</sub> の生成速度が低下した可能性が考えられる。また、還元体が酸化体よりも可視光領域に大きな光吸収を有しており、反応の進行に伴って水溶液中に還元体が生成した結果、光触媒の光吸収量が低下した可能性が考えられる。以上の検討結果から、Mo または V を含むポリオキシメタレートが、H<sub>2</sub> 生成系の電子供与体、O<sub>2</sub> 生成系の電子受容体として機能することを明らかにした。Co を含むポリオキシメタレートは、効率の良い電子受容体として機能することを見出したが、電子供与体としては機能しなかった。今後、H<sub>2</sub> 生成系光触媒の価電子帯位置との相関に着目し、その電子供与能の評価を進めていく。

二段階励起型水分解において、二種類の光触媒間の電子伝達を担うレドックス媒体の開発を行い、レドックス媒体としてポリオキシメタレートの可能性を評価するため、半反応の結果を鑑

みて, Mo または V を置換したポリオキソメタレート適用を行った. Mo 置換型ポリオキソメタレートをレドックス媒体として, 適切な二種類の光触媒と組み合わせることによって, 可視光照射下での水素と酸素の同時生成を実証した (J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2018, 356, 347-354). また, V を置換したポリオキソメタレートをを用いた場合には, 中心元素の種類に関わらず, 二段階励起型水分解系のレドックス対として適用できることを明らかにした.  $H_2$  生成および  $O_2$  生成の双方が十分に進行する酸化還元電位を持つポリオキソメタレートを

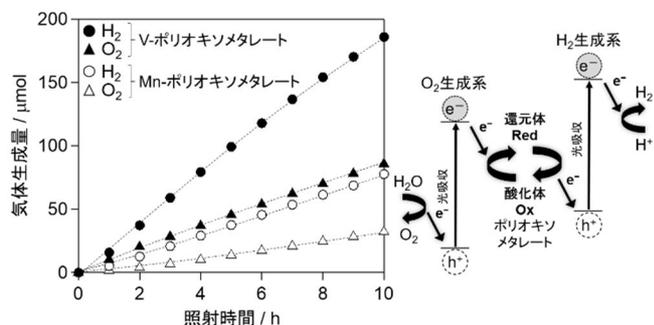


図2. V または Mn を含むポリオキソメタレートをレドックス対 ( $V^V/V^{IV}$ ,  $Mn^{III}/Mn^{II}$ ) とする可視光二段階励起型水分解

用いることにより, 水分解高効率化が可能であることを明らかにした. 図2には, 一例として, 中心元素が Si であり, 骨格に V または Mn を含むポリオキソメタレートをレドックス対として用いた際の気体生成量の経時変化を示す. V を含むポリオキソメタレートのいくつかを用いた際の気体生成速度は, 既報の Mn を含むポリオキソメタレートをを用いた場合の速度を上回った. V を含むポリオキソメタレートをを用いた場合には, Mn を含むポリオキソメタレートや, 従来のヨウ素系レドックスを用いた場合と比較して, 低いレドックス濃度において高い気体生成速度を示すことが明らかとなり, 両光触媒間において, 効率的な電子伝達が行われることを見出した. 半反応の結果では, Mn を含むポリオキソメタレートの方が V を含むポリオキソメタレートよりも効率的な電子供与体として機能することが示されたが, 二段階励起型水分解における気体生成速度は, Mn を含むポリオキソメタレートをを用いた場合を上回った. V を含むポリオキソメタレートをを用いた場合, 2 種類の光触媒を組み合わせることによって, レドックス対の逆反応の進行速度が低下したことが要因の 1 つとして挙げられる.

本研究は, レドックス対へのポリオキソメタレートの適用範囲を大きく広げるとともに, 様々な光触媒粒子の本水分解系への適用を促すことに繋がると考えられる. これらの成果は, ポリオキソメタレートの有用性を示したものであり, 構造, 物性制御による二段階励起型水分解系の高効率化に対して重要な指針を与えるものといえる. 今後, 遷移金属の種類を変化させながら系統的に合成して, 電子状態を制御し, 優れたレドックス対の開発を進めていく. 光触媒間の電荷移動過程および適したポリオキソメタレート材料の物性に関してそれらの詳細を明らかにし, 本水分解系に適用可能な光触媒材料の大幅な拡張を目指す.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 O. Tomita, H. Naito, K. Tsuji, R. Abe
2. 発表標題 Visible Light Driven Z-scheme Water Splitting with Transition Metal-substituted Polyoxometalate as an Effective Shuttle Redox Mediator
3. 学会等名 ICARP2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 O. Tomita, H. Naito, K. Tsuji, Y. Iwase, A. Nakada, M. Higashi, R. Abe
2. 発表標題 Transition Metal-substituted Polyoxometalate as an Effective Shuttle Redox Mediator in Z-scheme Water Splitting into H <sub>2</sub> and O <sub>2</sub> under Visible Light
3. 学会等名 OKCAT2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 富田 修, 内藤 大樹, 阿部 竜
2. 発表標題 遷移金属置換型ポリオキシメタレートを用いた二段階励起型水分解
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 O. Tomita, H. Naito, Y. Iwase, K. Tsuji, A. Nakada, M. Higashi, R. Abe
2. 発表標題 Two-step Water Splitting Under Visible Light by Using Polyoxometalate as Shuttle Redox Mediator
3. 学会等名 SP7 7th International Conference on Semiconductor Photochemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 富田修
2. 発表標題 可視光応答型光触媒を用いた水分解による水素生成と物質変換反応
3. 学会等名 コロキウム2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Osamu Tomita, Hiroki Naito, Ryu Abe
2. 発表標題 Visible Light Driven Z-scheme Water Splitting with Transition Metal-substituted Polyoxometalate as Shuttle Redox Mediator
3. 学会等名 FMOCS VI (Frontiers in Metal Oxide Cluster Science) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Osamu Tomita, Hiroki Naito, Yukari Iwase, Kohei Tsuji, Akinobu Nakada, Masanobu Higashi, Ryu Abe
2. 発表標題 Water splitting under visible light by using transition-metal substituted polyoxometalate as shuttle redox mediator
3. 学会等名 Artificial Photosynthesis Faraday Discussion (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 富田修, 内藤大樹, 中田明伸, 東正信, 阿部竜
2. 発表標題 遷移金属置換型ポリオキソメタレート電子伝達体とする二段階励起型水分解
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Osamu Tomita, Hiroki Naito, Yukari Iwase, Kohei Tsuji, Akinobu Nakada, Masanobu Higashi, Ryu Abe
2. 発表標題 Water Splitting under Visible Light by Using Transition-metal Substituted Polyoxometalate as Shuttle Redox Mediator
3. 学会等名 International Symposium on Solar Energy Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Osamu Tomita, Hiroki Naito, Yukari Iwase, Kohei Tsuji, Akinobu Nakada, Masanobu Higashi, Ryu Abe
2. 発表標題 Visible Light Driven Z-scheme Water Splitting with Transition Metal Substituted Polyoxometalates as Shuttle Redox Mediators
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Osamu Tomita, Hiroki Naito, Yukari Iwase, Kohei Tsuji, Akinobu Nakada, Masanobu Higashi, Ryu Abe
2. 発表標題 Z-scheme Water Splitting by Using Transition Metal-substituted Polyoxometalates as Shuttle Redox Mediators under Visible Light
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考