

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05224

研究課題名（和文）配位化合物で構造規定した新規全固体Z-スキーム光反応系の創出

研究課題名（英文）Development of all-solid-state Z-scheme photocatalytic systems using coordination compounds

研究代表者

高嶋 敏宏（Takashima, Toshihiro）

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：60644937

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）：光分解に向けた全固体Z-スキーム光反応系を構築するには、導電性ナノ粒子を介して水素発生光触媒と酸素発生光触媒を接合した構造を構築することが本質的に重要である。しかし従来、三種類以上のナノスケールサイズの無機粒子を意図的に決まった順序で配列することはほぼ不可能であった。そこで本研究では、これまで導電性材料として用いられてきた金属粒子に代わり配位化合物を利用することを着想し、配位化合物が持つ化学的特性を制御しやすい特徴を活かして接合構造の制御手法の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、光触媒を用いた水分解による水素製造を可視光で行うために、二種類の光触媒を導電性ナノ粒子で接合して用いる全固体Z-スキーム光反応系の開発を行った。特に、この反応系では効率良く反応を進行させるには粒子間の電子移動をスムーズに行えるようにすることが重要であるため、これら三種類の粒子の配列を制御して系を構築できるように導電性ナノ粒子として配位化合物を用いて界面構造を化学的に制御するための検討を行った。

研究成果の概要（英文）：In this study, to realize solar water splitting, we developed an all-solid-state Z-scheme photoreaction system in which conductive nanoparticles are inserted between two types of photocatalysts. To achieve efficient hydrogen production with this photoreaction system, it is important to ensure smooth electron transfer between the photocatalysts. Therefore, we used a coordination compound as a conductive material and investigated a method to chemically control the interface structure and arrangement of these three types of particles.

研究分野：電気化学

キーワード：人工光合成 光触媒 ナノ材料 水素

1. 研究開始当初の背景

太陽光を利用して水から水素製造や二酸化炭素から有機化合物生成をする人工光合成が再生可能エネルギーの獲得手段として注目を集めている。半導体光触媒による水の分解は人工光合成の実現に向けて有望の手法の一つであるが、このエネルギー変換を高効率で実現するには可視光の利用が不可欠である。このため、バンドギャップが小さく、水素発生反応と酸素発生反応をそれぞれ駆動できる 2 種類の光触媒を組み合わせ、2 段階で光励起を行うことにより水の完全分解を達成する Z-スキーム型の利用が広く検討されている。研究代表者らは近年、光触媒間に金属ナノ粒子を挿入した全固体 Z-スキーム光反応系を開発し、同系では金属ナノ粒子が光触媒間の電子移動を可能にする導電層としての役割を果たすことで、可視光照射下でも水分解反応を進行できることを見出した。しかし一方で同系では優れた水分解活性を得るには、酸素発生光触媒と導電層と水素発生光触媒の 3 種類の材料がこの順序で並んだ状態で接合する必要があるが、ナノスケールサイズの無機材料の配列を制御することは同系に限らず極めて困難であった。

2. 研究の目的

本研究では高活性な全固体 Z-スキーム光反応系の実現に向けて、酸素発生光触媒と導電層と水素発生光触媒の 3 種類の材料の配列を制御した光反応系を開発することを目的とした。具体的には、従来の金属粒子に代えて配位化合物を新たに導電層の材料として利用し、配位子や官能基置換などを通じた化学的特性の制御によって粒子界面をボトムアップ方式で構築することにより、図 1 のような光反応時の電荷移動に優れた構造を高い精度で規定した全固体 Z-スキーム光反応系を開発を目指した。

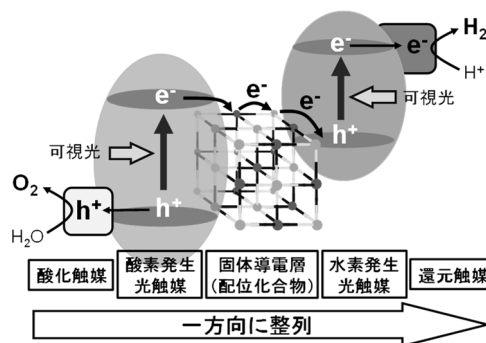


図 1 本研究で開発を目指す全固体 Z-スキーム光触媒の模式図

3. 研究の方法

本研究では配位化合物を導電層に用いた全固体 Z-スキーム光反応系を開発に向けて、まず酸化還元電位や分子設計の自由度の観点から導電層として適切な配位化合物を選定し、次に選んだ配位化合物を光触媒上へ担持するために配位修飾法や光析出法などの試料合成方法の検討を行った。その上で、作製した試料について電子顕微鏡観察や IR を用いた接合構造の確認や XRD、XPS、UV-vis などを用いたキャラクタリゼーションを行い、最後に光反応活性の評価を行った。さらに、本研究で得られた知見から派生して行った多電子移動触媒開発については触媒の基本的な特性評価に加えて電気化学測定およびを行い、反応後はガスクロマトグラフや呈色法を用いて生成物の特定および定量を行った。

4. 研究成果

(1) 配位化合物を導電層に用いた全固体 Z-スキーム光反応系を開発

配位化合物の一種であるプルシアンブルー類縁体は合成により構成金属イオンや表面官能基を変化させることが可能である。そこで本研究ではまず、様々な金属イオンを用いたプルシアンブルー類縁体を合成し、その酸化還元電位を電気化学測定により調べた。測定では期待したようにプルシアンブルー類縁体の酸化還元電位は構成金属イオンの種類によって広い電位範囲で変化させることができ、ともに用いる光触媒のバンドの電位に合わせた調整が可能であることが明らかとなった。そこで次に、光触媒上へプルシアンブルーを担持するための合成方法を検討した。その結果、担持には(1)光触媒を用いてプルシアンブルー前駆体を光還元する、(2)個別に合成した光触媒とプルシアンブルーそれぞれにアミノ基やカルボキシル基などの特定の官能基を持つ化合物を修飾しそれらの相互作用を利用して引き合わせる、(3)光触媒を水溶液中に懸濁してその中でプルシアンブルーを直接合成する、といった 3 種類の方法が有効であり、図 2 のように電子顕微鏡観察によりプルシアンブルーをナノ粒子として担持できることを確認した。

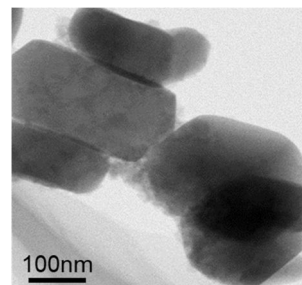


図 2 プルシアンブルーを光還元で担持した光触媒の STEM 観察像

続いて光触媒とプルシアンブルーの間で電荷の移動が可能であることを明らかにするために検討を行った。プルシアンブルーは原子価間電荷移動遷移による吸収を示し、その吸収波長は金属イオンの酸化数に応じて変化する。そこで、この特性を利用し、雰囲気制御した環境下でプルシアンブルーを担持した光触媒に光を照射したところ、図3のように照射にともない光吸収特性に変化が現れ、光触媒からプルシアンブルーへと励起電子が移動することが確認できた。また、この試料を用いて光反応を行ったところ、プルシアンブルーを担持した光触媒では電荷分離が促進され、光励起電子および正孔が光触媒から効率的に系外へと排出されることで水素発生速度ならびに酸素発生速度が向上することを見出した。さらに、これらの実験に付随してプルシアンブルーは窒素をアンモニアへと還元する触媒として機能することも見出した。

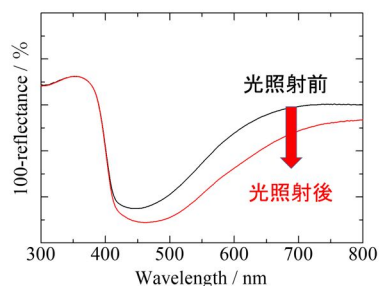


図3 アルゴンおよびメタノール雰囲気中での照射によるプルシアンブルー担持光触媒の吸収スペクトルの変化

以上を踏まえて、プルシアンブルーを担持した光触媒とシラン化合物等を反応させてアミノ基を表面に修飾したもう一方の光触媒を混合し、最終的に加熱焼成することで接合光触媒は作製でき、作製した光触媒からは水分解反応の進行が確認され、配位化合物を前駆体とする導電性材料を利用した全固体型二段階励起光反応系の開発に成功した。

(2) 窒素還元酸化鉄触媒の開発

(1)での知見よりプルシアンブルーの構成金属イオンである鉄イオンがアンモニア生成に高い活性を示す可能性があることが明らかとなったことから、鉄酸化物を用いた窒素還元について並行して検討した。具体的には、高い比表面積を有するメソポーラス酸化鉄およびナノロッド状銅ドープ酸化鉄(図4)を合成し、これらの窒素還元活性を電気化学的に評価した。その結果、これらの試料はいずれも250 mVほどの小さな過電圧で窒素をアンモニアへと還元することを見出した。特にナノロッド状銅ドープ酸化鉄では、16.4%と鉄系触媒では高いファラデー効率を得られた。また、量子化学計算を用いた検討を行ったところ、このような触媒活性が発現するうえでは、触媒表面に形成される酸素欠陥サイトが活性中心として重要な役割を果たしていることが明らかとなった(図5)。

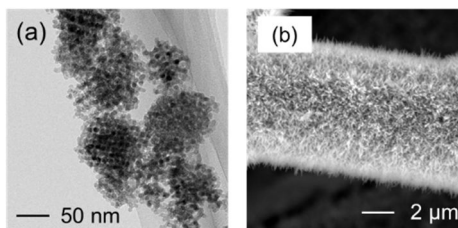


図4 (a)メソポーラス酸化鉄触媒のSTEM画像、(b)銅ドープ酸化鉄ナノロッド触媒のSEM画像

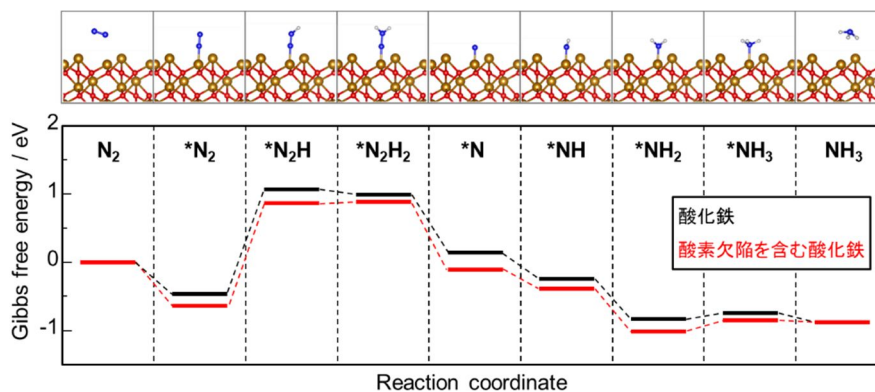


図5 量子化学計算により求めた酸化鉄触媒の窒素還元反応のエネルギーダイアグラム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takashima Toshihiro, Kitta Koya, Irie Hiroshi	4. 巻 5
2. 論文標題 Wavelength-Dependent Selective Acceleration of CO ₂ Reduction and H ₂ Evolution Using a Plasmonic Gold Nanorod Electrode	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 10973 ~ 10979
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnm.2c02222	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takashima Toshihiro, Mochida Takumi, Irie Hiroshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Electrochemical nitrogen reduction to ammonia using mesoporous iron oxide with abundant oxygen vacancies	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 2740 ~ 2748
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d3se00369h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takashima Toshihiro, Fukasawa Hikaru, Mochida Takumi, Irie Hiroshi	4. 巻 6
2. 論文標題 Cu-Doped Fe ₂ O ₃ Nanorods for Enhanced Electrocatalytic Nitrogen Fixation to Ammonia	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 23381 ~ 23389
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnm.3c04712	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

山梨大学クリーンエネルギー研究センター 太陽エネルギー変換研究部門
<http://www.scgroup.yamanashi.ac.jp/>

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------