

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05240

研究課題名（和文）電気化学を活用した電子伝達制御に基づくZスキーム型光触媒系の機能向上

研究課題名（英文）Improvement of Z-scheme photocatalysis based on control of electron transfer utilizing electrochemical techniques

研究代表者

熊谷 啓 (Kumagai, Hiromu)

東京大学・先端科学技術研究センター・特任准教授

研究者番号：80761311

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）：人工光合成型のZスキーム型光触媒系について、活性・機能向上のボトルネックと想定される光触媒間の光励起電子の伝達過程における知見を深めることを目的とし、種々の電子伝達剤の開発とそれらを用いた光触媒反応の評価によって熱力学的な制御による系統的な開発を行った。加えて、電気化学手法によって直接的に電子伝達過程を評価する解析制御手法を開発した。これら知見を組み合わせることで、高機能な光触媒系設計を目指した設計指針の構築の基礎となる評価手法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無尽蔵な太陽光のエネルギーを用いた化学資源の創出は、持続可能なエネルギー利用と将来の炭素循環型社会の実現に向けた重要な課題の一つである。2種の半導体光触媒と電子伝達剤を組み合わせた2光子励起（Zスキーム）型の光触媒系はエネルギー蓄積（人工光合成）型の物質変換反応系として期待されている。本研究ではその機能向上を目的として、光触媒間の光励起電子の伝達過程に着目した開発を行った。

研究成果の概要（英文）：The study focused on deepening knowledge of the transfer process of photoexcited electrons between photocatalysts, which is assumed to be a bottleneck in improving the activity and functionality of artificial photosynthesis-type Z-scheme photocatalytic systems. Electron transfer redox mediators with varying potentials were synthesized, and the difference in photocatalytic activity using these reagents was investigated. In addition, an analytical method to directly evaluate the electron transfer process using electrochemical measurement was developed. Combining these findings established the evaluation method that serves as the basis for building design guidelines for highly functional photocatalytic systems.

研究分野：光エネルギー変換

キーワード：半導体光触媒 人工光合成 電気化学 電子伝達 Zスキーム

1. 研究開始当初の背景

無尽蔵な太陽光のエネルギーを用いた化学資源の創出は、持続可能なエネルギー利用と将来の炭素循環型社会の実現に向けた重要な課題の一つである。この候補技術として、半導体光触媒を用いた水分解や CO_2 還元といったグリーンな物質変換反応は人工光合成とも呼ばれ注目されている。太陽光に多く含まれる可視光の有効利用を狙い、2種の光触媒を用い天然の光合成を模した2光子励起 (Zスキーム) 型の光触媒系が提案されている (図1)。この系では、各々の光触媒が可視光を吸収する二段階励起の電子移動によって、エネルギー蓄積型の反応を駆動するのに十分な酸化還元力を得ることが可能となる。これにより光触媒と太陽光を用い高効率に有用な化学資源を直接作りだすシンプルで持続可能な人工光合成系を構築できる可能性がある。実際、その発見から今日までに新規光触媒や表面反応を促進する助触媒、電子伝達を担う酸化還元対などの開発が進み、その太陽光エネルギー変換効率は0.1~1%程度まで進歩してきている[2]。しかし、既往の研究ではこの系は限られた材料の組み合わせでしか実現しておらず、吸収可能な波長と変換効率に大きな進歩は見られていない。この状況を打開し高い機能を発現する系を実現するための手法の開拓が必要である。

2段階励起型の光触媒系では、還元反応と酸化反応を駆動する2種類の光触媒が、電子伝達を担う酸化還元対 (電子伝達剤) を介して光励起電子の授受を行うことで系が駆動する (図1)。そのため、目的の反応 (水分解や CO_2 還元) と光触媒のバンド端、電子伝達剤の電位が電子移動可能な関係であることが反応進行のための熱力学的な要請となる。より長波長光の利用のために、光触媒のバンドギャップを狭窄化しつつ上述の要請を満たした材料開発が精力的に行われてきた。しかし、これまで報告されてきた光触媒系を精査すると、これらの電位と実際の活性に必ずしも明確な相関を見出すことはできない。光触媒材料に加えて電子伝達剤もさまざま開発されてきたが、高い活性を示す系は特定の材料の組み合わせに限られ、活性・機能向上に向けた系設計の体系立てた理解に至っていない。これは、材料それぞれが有する個別の課題 (例えば励起キャリアの反応性の制御) もさることながら、Zスキーム系においては熱力学的に不利な光励起電子の選択的な伝達過程の制御が大きな課題であると考えられた。

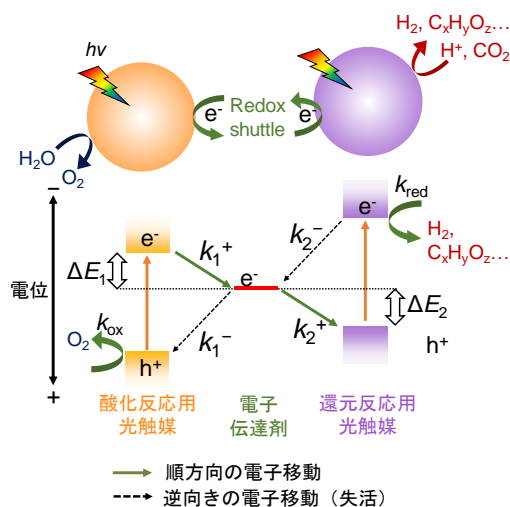


図1. Zスキーム型光触媒系による人工光合成反応とその光励起電子移動過程。

2. 研究の目的

本研究では、上述の課題であるZスキーム型光触媒系について、活性・機能向上のボトルネックと想定される光触媒間の光励起電子の伝達過程にフォーカスし、種々の電子伝達剤の開発とそれらを用いた光触媒反応の評価によって熱力学的な制御による系統的な知見を得ることを目的とした。更に、光触媒を電極上に固定化し、電気化学手法による速度論的な解析制御手法を開発し、実反応での光触媒活性評価と連携することで、系設計において有効な設計指針を明らかにすることで、光触媒の革新的な発展の実現に向けた検討を行った。

3. 研究の方法

水中で駆動する Z スキーム型光触媒系における系設計指針を得ることを主な目的として、電子伝達を担うレドックス錯体の配位子上の官能基を変更し、電位を様々に制御した電子伝達剤の開発を行った。また水分解反応を駆動する代表的な可視光応答の半導体光触媒と組み合わせた系を対象として、電位による電子伝達への効果を確認するためにその光触媒活性を系統的に調べた。

反応における電子伝達過程について電気化学手法を用いて観測するため、回転リングディスク電極を応用した拡散制御型の新規観測手法の開発を行った。上記で開発した電子伝達剤を用い、水分解反応を駆動する代表的な可視光応答の半導体光触媒を組み合わせ、拡散制御環境下における光触媒反応の進行を電流として観測し、反応速度の直接的な評価を試みた。

以上までの知見を基に、Z スキーム型光触媒系電子伝達をより詳細に制御・観測することで、その機能向上に向けた知見の確立を目指し開発を行った。

4. 研究成果

(1) 電子伝達剤の電位制御による反応への影響評価

可逆なレドックス剤として、電位を制御した様々なコバルトトリスビピリジン錯体を開発し、電気化学測定によって電位の変化を確認した。対象としたコバルトトリスビピリジン錯体は、外圈的な1電子移動によって可逆に2価と3価を取ることが知られており、光触媒反応系の電子伝達剤としても知られている。このビピリジン配位子に対し、種々の官能基を導入することによって、錯体の電位を制御することを試みた。電子供与性や立体障害の大きい置換基を導入した試料においては、安定な錯体の形成が起こらなかったのに対し、電子吸引性基を導入した錯体の合成に成功した。これらは未置換のものに対し、数10から160 mV程度卑側に酸化還元電位を有していることが電気化学測定によって明らかになった(図2)。

これらコバルト錯体を電子伝達剤として用いた Z スキーム型水分解反応を行った。電子伝達剤の電位が卑側にシフトすることで酸素生成光触媒からの電子移動が遅くなることが予想され、実際に酸素生成速度の低下が確認された。また溶液の pH 調整を組み合わせることで、反応速度が変化することも確認された。これらによって、電子伝達剤と光触媒の電位関係を系統的に変化させた際の反応速度への影響を評価した。

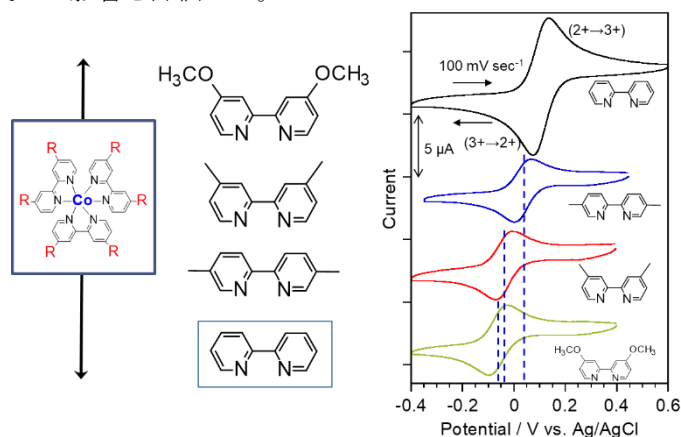


図2. 電子伝達剤の開発による電位制御

(2) 電子伝達剤を用いた際の光触媒上反応の光電気化学的評価

上述してきた電子伝達過程について、電気化学手法を用いて観測するため、回転リングディスク電極を応用した拡散制御型の新規観測手法の開発を行った。水分解反応を駆動する代表的な可視光応答の半導体光触媒と電子伝達剤を用い、拡散制御環境下における光触媒反応の進行を電流として観測し、反応速度の直接的な評価を試みた。この際、光触媒粒子を電極上に固定した状態で、可逆な電子伝達剤としてコバルトトリスビピリジン錯体を用いて、拡散を電極回転数によって制御しながら光触媒反応評価を行った。この際、リング電極の電位を走査しながら測定を行うことで、生成する水素と電子伝達剤の酸化還元挙動を同時にモニターすることを試みた(図3)。

リング電極部において、光触媒反応の進行に伴う水素の生成と電子伝達剤の消費に由来すると考えられる電流値変化が観測されたことから、反応の進行を同時に検出できることを確認した。光の強度などの反応条件を変化することで電流値が変化することも確認できた。したがって、本手法によって拡散制御環境下における反応速度を電流として定量的に評価しうることを示された。

上記手法に対し、電子伝達を担うレドックス錯体の配位子上の官能基を変更して電位を制御したコバルトビピリジン電子伝達剤を用いて、光触媒と電子伝達剤間の電子移動について系統的な考察を行った。種々の電位を有する電子伝達剤を用いて、これら電位と水素生成光触媒の電位関係を系統的に変化させることで、電子伝達の過程を定量的に評価した。これら結果と実際の光触媒反応による水分解の活性の傾向は良好な一致を示しており、本電気化学手法によって光

触媒・電子伝達剤間の Z スキーム型の光励起電子伝達過程を評価しうることが示された。

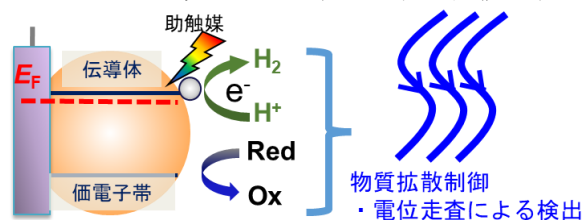


図 3. 拡散制御手法による電子伝達剤を用いた光触媒反応の検出

以上結果より、電子伝達剤を用いた Z スキーム型の光触媒反応系における電位制御によって一定の設計の知見を得ると共に、電気化学手法を応用することによって酸化還元対が絡んだ電子伝達過程を含む反応について、電流として直接観測できる手法を開発した。これら知見と手法を発展させることで、系統化された光励起電子伝達過程の理解とその制御による光触媒系の革新的な開発手法へと展開できると期待する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Kumagai Hiromu, Tamaki Yusuke, Ishitani Osamu | 4. 巻 55 |
| 2. 論文標題 Photocatalytic Systems for CO ₂ Reduction: Metal-Complex Photocatalysts and Their Hybrids with Photofunctional Solid Materials | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Accounts of Chemical Research | 6. 最初と最後の頁 978 ~ 990 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.accounts.1c00705 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Okuno Kazuya, Kumagai Hiromu, Vequizo Junie Jhon M., Kato Kosaku, Kobayashi Makoto, Yamakata Akira, Kakihana Masato, Kato Hideki | 4. 巻 6 |
| 2. 論文標題 Influences of pulverization and annealing treatment on the photocatalytic activity of BiVO ₄ for oxygen evolution | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels | 6. 最初と最後の頁 1698 ~ 1707 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SE00065B | 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 Yoshino Shunya, Kurutach Tanya, Liu Qingshan, Yamanaka Toshiki, Nozawa Shunsuke, Kobayashi Makoto, Kumagai Hiromu, Kato Hideki | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 Z-scheme water splitting utilizing CuLi _{1/3} Ti _{2/3} O ₂ as a hydrogen-evolving photocatalyst with photo-response up to 600 nm | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels | 6. 最初と最後の頁 1260 ~ 1268 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3SE01622F | 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 Kageshima Yosuke, Ooka Yusuke, Kumagai Hiromu, Takagi Fumiaki, Teshima Katsuya, Domen Kazunari, Nishikiori Hiromasa | 4. 巻 7 |
| 2. 論文標題 Hydrogen-evolving photocathodes consisting of Cu ₂ Sn _x Ge _{1-x} S ₃ particles synthesized by polymerized complex method and sulphurization | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels | 6. 最初と最後の頁 5342 ~ 5351 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3se00871a | 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 Kageshima Yosuke, Inuzuka Hiroto, Kumagai Hiromu, Ohtani Bunsho, Teshima Katsuya, Nishikiori Hiromasa | 4. 巻 127 |
| 2. 論文標題 Photothermal Boosting of Photocatalytic Hydrogen Evolution Induced by Defects and Cocatalysts on TiO ₂ | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 18327 ~ 18339 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c05049 | 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16件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 8件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hideki Kato, Tsuyoshi Sekine, Naoto Morishita, Ryosuke Aoyagi, Kosaku Kato, Akira Yamakata, Hiromu Kumagai |
| 2. 発表標題 Influences of cocatalysts deposited on perovskite-type oxynitrides as O ₂ -evolving photocatalysts in Z-scheme water splitting |
| 3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Pei Hsuan Hung, Shunya Yoshino, Hiromu Kumagai, Hideki Kato |
| 2. 発表標題 Improvement of Ir-doped SrTiO ₃ photocatalyst for H ₂ evolution by synthesis using polymerizable complex method |
| 3. 学会等名 Post-symposium of TOCAT9 in Sendai (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tanya Kurutach, Toshiki Yamanaka, Shunya Yoshino, Hiromu Kumagai, Hideki Kato |
| 2. 発表標題 Z-scheme water splitting utilizing CuLi _{1/3} Ti _{2/3} O ₂ as a H ₂ -evolving photocatalysts |
| 3. 学会等名 Post-symposium of TOCAT9 in Sendai (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hung Pei Hsuan, 吉野 隼矢, 熊谷 啓, 加藤 英樹 |
| 2. 発表標題 錯体重合法で合成したSrTiO ₃ :Irの光触媒活性 |
| 3. 学会等名 第130回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 クルタト タンヤー, 熊谷 啓, 吉野 隼矢, 加藤 英樹 |
| 2. 発表標題 Zスキーム型水分解のためのCuLi _{1/3} Ti _{2/3} O ₂ 光触媒に対する助触媒の検討 |
| 3. 学会等名 第130回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 森下 直人, 小林 亮, 加藤 康作, 山方 啓, 熊谷 啓, 加藤 英樹 |
| 2. 発表標題 Zスキーム系の拡張に向けた酸窒化物光触媒への助触媒検討 |
| 3. 学会等名 第40回光がかかわる触媒化学シンポジウム |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kurutach Tanya, 山中 俊輝, 小林 亮, 熊谷 啓, 加藤 英樹 |
| 2. 発表標題 CuLi _{1/3} Ti _{2/3} O ₂ 光触媒の Zスキーム型水分解への応用 |
| 3. 学会等名 第128回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hideki Kato, Ryosuke Aoyagi, Naoto Morishita, Makoto Kobayashi, Hiromu Kumagai |
| 2. 発表標題 Z-scheme photocatalytic water splitting using perovskite-type oxynitrides as oxygen-evolving photocatalysts |
| 3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hideki Kato, Makoto Kobayashi, Hiromu Kumagai |
| 2. 発表標題 Water splitting by Z-scheme system employing perovskite-type oxynitride photocatalysts |
| 3. 学会等名 3rd 5+2 International Joint Symposium (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiromu Kumagai, Ryosuke Aoyagi, Naoto Morishita, Makoto Kobayashi, Hideki Kato |
| 2. 発表標題 Visible-light-driven Particulate Z-scheme Water Splitting Employing Perovskite Oxynitride as an O ₂ -Evolving Photocatalyst |
| 3. 学会等名 The 5th Symposium for The Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics, and the 4th Symposium on International Joint Graduate Program in Materials Science (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiromu Kumagai, Ryosuke Aoyagi, Naoto Morishita, Makoto Kobayashi, Kosaku Kato, Akira Yamakata, Hideki Kato |
| 2. 発表標題 Particulate Z-scheme water splitting system with perovskite oxynitride as a visible-light-responsive O ₂ -evolving photocatalyst |
| 3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 宮崎健志郎, 奥野和哉, 加藤康作, 山方啓, 熊谷啓, 加藤英樹 |
| 2. 発表標題 BiVO4へのボールミル処理効果 |
| 3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiromu Kumagai, Yasuomi Yamazaki, Osamu Ishitani |
| 2. 発表標題 Ball-Milled P-CuGaO2 Particles As a Semitransparent Scaffolding Material for Dye-Sensitized Molecular Photocathodes |
| 3. 学会等名 244th ECS Meeting (国際学会) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Lionel Veiga, Hiromu Kumagai, Masakazu Sugiyama, Tsutomu Minegishi |
| 2. 発表標題 Back contact modification on CdTe-based photocathode for efficient hydrogen evolution under simulated sunlight |
| 3. 学会等名 電気化学会2023電気化学秋季大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 関良朝、嶺岸耕、熊谷啓、杉山正和 |
| 2. 発表標題 多孔質構造を持つCu電極を用いたCO2電解還元 |
| 3. 学会等名 電気化学会2023電気化学秋季大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 熊谷啓、嶺岸耕、江部広治、杉山正和 |
| 2. 発表標題 錯体重合法で調製したAl, K添加CuO触媒によるCO2電解還元 |
| 3. 学会等名 電気化学会2023電気化学秋季大会 |
| 4. 発表年 2023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 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|