

令和 4 年 4 月 21 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05502

研究課題名(和文) 二酸化チタンを両極に用いた分子性光電気化学セルによるノンバイアス太陽光水分解

研究課題名(英文) Molecular-Based Photoelectrochemical Cell Consisting of Two TiO₂ electrodes for Overall Solar Water Splitting Under Bias-Free Conditions

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、アノード上における逆電子移動の抑制を目指したスパーサー導入型酸素生成触媒の創製、およびこれを用いた酸素生成フォトアノードの開発を目指して研究を行なった。さらに、光増感サイトと触媒反応サイトを単一分子化した二核錯体の合成、およびこれを修飾したTiO₂電極の作製も行った。この修飾電極の電気化学的な酸素生成触媒機能の評価を行い、この二核錯体が酸素生成触媒機能を示すことを明らかにした。本研究において得られた成果は、ノンバイアスでの光化学的な水の完全分解を達成できる分子性光電気化学セルの開発に向けた有用な知見となるものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、光増感サイトと触媒反応サイトを単一分子化した二核錯体の合成、およびこれを修飾したTiO₂電極の作製を行い、この修飾電極が電気化学的な酸素生成触媒機能を示すことを明らかにした。TiO₂電極表面における光増感サイトと触媒反応サイトでの電子移動や、酸素生成触媒反応に関して非常に有用な知見を得ることができ、各種光エネルギー変換反応に関する研究の飛躍的な進展につながると期待される。また、各種光エネルギー変換反応に関する研究が飛躍的に進展することによって、持続可能な社会の早期実現に向けて大きく貢献できると考えられる。

研究成果の概要(英文)： In order to develop the molecular-based photoelectrochemical cells promoting overall water splitting even under bias-free conditions, the backward electron transfer from the conduction band of TiO₂ to the water oxidation catalyst should be suppressed effectively. In this study, several water oxidation catalysts having spacer units have been synthesized, and the TiO₂ electrodes modified with these water oxidation catalysts have been also fabricated for this purpose. Moreover, a dinuclear complex having both the photosensitizing and the catalytic units has been synthesized, and the TiO₂ electrode modified with this dinuclear complex has been also prepared. Several valuable insights into the development of the molecular-based photoelectrochemical cells for overall water splitting have been obtained in this study.

研究分野：錯体化学、無機化学

キーワード：太陽光水分解 錯体触媒 錯体色素 光電気化学 二酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

分子性光電気化学セル(以下、分子性 PEC)による太陽光水分解は、水素ガスと酸素ガスを分離して生成することが可能であるため、光触媒粉末を懸濁させる従来型の水素生成システムと比べ、より実用的な光触媒システムとして注目されている。しかし、分子性 PEC によるノンバイアスでの光化学的な水の完全分解(外部バイアスを印加しない条件において、光化学的に水を 2:1 のモル比で水素と酸素に分解する反応)の達成は極めて困難であり、未だ達成されていないのが現状である。

一方我々は、ルテニウム錯体色素(Ru-qpy)を修飾した TiO₂ 電極(フォトアノード)と白金ポルフィリン触媒(PtP-py)を修飾した TiO₂ 電極(水素生成カソード)からなり、両極を導線のみで接続した“外部バイアスフリー”の分子性 PEC(電気化学測定装置は一切用いていない分子性 PEC)を報告した。非常に興味深いことに本分子性 PEC は、フォトアノードに対して可視光照射を行うと、ノンバイアス条件にも関わらずカソード上において水素生成触媒反応が自発的に進行するという、他の既存の分子性 PEC には見られない優れた機能を示すことが明らかになっている。さらに我々は、このフォトアノードをコバルトポルフィリン触媒(CoP-py)修飾 TiO₂ 電極(酸素生成アノード)に変更した分子性電気化学セルにおいて、電気化学的な水の完全分解を効率良く進行させることに初めて成功した。本成果は、分子性触媒を用いて電気化学的な水の完全分解に初めて成功した例であるだけでなく、上述の分子性 PEC に関する成果と巧みに組み合わせることによって、ノンバイアスでの光化学的な水の完全分解を達成できる分子性 PEC の開発につながる極めて重要な成果であると考えられる。

2. 研究の目的

一方我々の最近の検討によって、上述した 2 つの成果を単に組み合わせただけの分子性 PEC では、ノンバイアスでの光化学的な水の完全分解が進行しないことが判明している。その主な理由は、(i)コバルトポルフィリン触媒が比較的大きな過電圧(約 600 mV)を必要とするため、また、(ii)アノード上において逆電子移動(TiO₂ 伝導帯に充填された高エネルギー電子によるコバルトポルフィリン触媒の還元反応)が進行してしまうためであると考えられる。このうち課題(i)に関しては、既に Sun らによって 200 mV よりも小さな過電圧で触媒反応を駆動できる低過電圧駆動型の酸素生成触媒が報告されている。そこで本研究課題においては、課題(ii)の解決を目的として、既存の低過電圧駆動型の酸素生成触媒を利用し、アノード上における逆電子移動を効果的に抑制することができる「スパーサー導入型酸素生成触媒」の創製、およびこれを用いた酸素生成フォトアノードの開発を目指して研究を行った。

3. 研究の方法

スパーサー導入型酸素生成触媒の合成において鍵となるアルキル鎖を有するフレキシブルスパーサーの合成は、当初、ピリジン-4-ボロン酸と 4-プロモフェノールとの反応によって、4-ヒドロキシフェニルピリジンの合成を行い、これとアルキルジプロマイドを反応させることによって目的化合物の合成を試みた。しかし、この合成経路では目的化合物を得ることが困難であることが判明した。そこで、アルキルジプロマイドと 4-プロモフェノールの反応を先に行い、アルキル鎖の両端にプロモフェニル基を有する中間体の合成を行った後、ピリジン-4-ボロン酸と反応させる経路を試みたところ、目的化合物を得る事に成功した。この合成経路によって、アルキル鎖長が異なる 3 種のフレキシブルスパーサーの合成に成功した。

一方、触媒反応サイトの合成においては、既存の合成方法を用いて Ru(bda)(DMSO)₂ (bda = 6,6'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジン)の合成を行った。次に、Ru(bda)(DMSO)₂ と dmIQ (ジメトキシイソキノリン)を反応させることによって Ru(bda)(dmIQ)(DMSO)の合成を行った。これとアルキル鎖長が異なるフレキシブルスパーサーを反応させることによって、スパーサー導入型酸素生成触媒の合成を試みた。また、比較対象として、Ru(bda)(dmIQ)(DMSO)と 4,4'-ビピリジンを反応させることによって、フレキシブルスパーサーを持たない酸素生成触媒(Ru(bda)(dmIQ)(4,4'-bpy))の合成も行った。また、光増感剤として、以前我々が報告した[Ru(dpby)₂(qpy)]²⁺ (dpby = 4,4'-ジフェニル-2,2'-ビピリジン; qpy = 4,4'-ジピリジル-2,2'-ビピリジン)に加えて、[Ru(qpy)₃]²⁺の合成も行った。さらに、[Ru(qpy)₃]²⁺と Ru(bda)(dmIQ)(DMSO)の反応によって、光増感サイトと触媒反応サイトを単一分子化した二核錯体の合成も行った。

4. 研究成果

まず初めに、FTO 電極表面に膜厚約 10 μ m のメソポーラス TiO₂ 薄膜を製膜した FTO/TiO₂ 電極を作製し、これに対する Ru-qpy3 光増感剤の吸着挙動の検討を行った。各種有機溶媒を吸着溶媒として用い、FTO/TiO₂ 電極の浸漬前後における Ru-qpy3 溶液の吸光度変化より Ru-qpy3 の吸着量を調査した。その結果、アセトニトリルを吸着溶媒として用いて室温で 18 時間ほど浸漬した場合に吸着量が大きくなることが明らかとなった。次に、得られた Ru-qpy3 修飾 TiO₂ 電極 (FTO/TiO₂/Ru-qpy3 電極) に対する Ru(bda)(dmIQ)(DMSO) の吸着挙動の検討を行った。先ほどと同様に各種有機溶媒を吸着溶媒として用い、FTO/TiO₂/Ru-qpy3 電極の浸漬前後における Ru(bda)(dmIQ)(DMSO) 溶液の吸光度変化より Ru(bda) 型触媒の吸着量を調査した。その結果、メタノールを吸着溶媒として用いて室温で 18 時間ほど浸漬した場合に Ru(bda) 型触媒の吸着量が大きくなることが判明した。一方、Ru-qpy3 を修飾していない TiO₂ 電極 (FTO/TiO₂ 電極) を Ru(bda)(dmIQ)(DMSO) 溶液に浸漬した場合においては、Ru(bda) 型触媒の吸着はほとんど観測されなかった。従って、Ru(bda)(dmIQ)(DMSO) は TiO₂ 表面に直接吸着しているわけではなく、DMSO 配位子と Ru-qpy3 のピリジン環との間の配位子置換反応が進行し、二核錯体を形成することによって Ru(bda) 型触媒が固定化されていることが強く示唆された。

次に、これらの修飾電極の水溶液中における電気化学測定を行い、各修飾電極の酸素生成触媒機能の評価を行った。Ru-qpy3 光増感剤のみを修飾した TiO₂ 電極 (FTO/TiO₂/Ru-qpy3 電極) においては、1.5 V vs. SCE 付近に Ru-qpy3 の Ru(II)/Ru(III) に帰属される酸化還元波が観測されると予測されたが、1.3 V vs. SCE 付近から Ru-qpy3 による酸素生成反応に由来する触媒電流が観測されたため、明確な酸化還元波は観測できなかった。一方、吸着量は非常に少ないものの、Ru(bda) 型触媒のみを修飾した TiO₂ 電極 (FTO/TiO₂/Ru-bda 電極) においては、1.3 V vs. SCE 付近から Ru(bda) 型触媒による酸素生成反応に由来する触媒電流が観測された。これに対し、Ru-qpy3 光増感剤と Ru(bda) 型触媒の両方を修飾した TiO₂ 電極 (FTO/TiO₂/Ru-qpy3+Ru-bda 電極) においては、0.45 V vs. SCE 付近に Ru(bda) 型触媒の Ru(II)/Ru(III) に帰属される酸化還元波が観測され、1.1 V vs. SCE 付近からは酸素生成反応に由来すると考えられる触媒電流が観測された。以上の結果は、Ru(bda)(dmIQ)(DMSO) の DMSO 配位子と Ru-qpy3 のピリジン環との間の配位子置換反応の進行によって生成した二核錯体が電気化学的な酸素生成触媒機能を有することを示している。現在までのところ、得られた FTO/TiO₂/Ru-qpy3+Ru-bda 電極表面における Ru(bda) 型触媒の吸着量を正確に見積もることはできていないため、今後は正確な値を決定したい。Ru-qpy3 と Ru(bda) 型触媒の吸着比を制御した各種修飾電極を作製し、その酸素生成触媒機能の系統的な調査を行うことによって、高効率な触媒機能の発現に適した吸着比率を明らかにしたいと考えている。

本研究では、アノード上における TiO₂ 伝導帯から酸素生成触媒への逆電子移動を効果的に抑制することができるスペーサー導入型酸素生成触媒の創製、およびこれを用いた酸素生成フォトアノードの開発を目指して研究を行なった。アルキル鎖長が異なる 3 種のフレキシブルスペーサー、スペーサーを持たない酸素生成触媒、および、光増感サイトと触媒反応サイトを単一分子化した二核錯体の合成に成功した。また、この二核錯体を修飾した TiO₂ 電極の作製も行い、電気化学的な酸素生成触媒機能の評価も行った。今後は、フレキシブルスペーサーを有する酸素生成触媒を修飾した TiO₂ 電極の作製、電気化学的および光化学的な酸素生成触媒機能の評価を進めることによって、アノード上における逆電子移動を効果的に抑制することができる最適なスペーサー構造が明らかになると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Akamine Katsuhiko, Morita Kohei, Sakai Ken, Ozawa Hironobu	4. 巻 3
2. 論文標題 A Molecular-Based Water Electrolyzer Consisting of Two Mesoporous TiO ₂ Electrodes Modified with Metalloporphyrin Molecular Catalysts Showing a Quantitative Faradaic Efficiency	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 4860 ~ 4866
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.0c00443	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 Yatsuzuka Koichi, Yamauchi Kosei, Kawano Ken, Ozawa Hironobu, Sakai Ken	4. 巻 5
2. 論文標題 Improving the overall performance of photochemical H ₂ evolution catalyzed by the Co-NHC complex via the redox tuning of electron relays	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 740 ~ 749
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0SE01597K	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5件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Hironobu Ozawa
2. 発表標題 Molecular-Based Photoelectrochemical Cell for Solar Hydrogen Production Consisting of Two TiO ₂ electrodes
3. 学会等名 International Conference on Photocatalysis and Photoenergy 2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hironobu Ozawa
2. 発表標題 Molecular-Based Photoelectrochemical Cell for Solar Hydrogen Production Consisting of Two TiO ₂ electrodes
3. 学会等名 The 23rd International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hironobu Ozawa
2. 発表標題 A Molecular-Based Electrochemical Cell for Overall Water Splitting Consisting of Two TiO ₂ Electrodes
3. 学会等名 International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hironobu Ozawa
2. 発表標題 Molecular-Based Photoelectrochemical Cells for Overall Water Splitting Consisting of Two TiO ₂ Electrodes
3. 学会等名 International Symposium between ETH Zurich and Kyushu University New Trends in Photophysics and Photochemistry and Their Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小澤 弘宜
2. 発表標題 錯体触媒を修飾したTiO ₂ 電極を用いた電気化学的な水の完全分解
3. 学会等名 九州錯体化学懇談会 第259回例会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 森田浩平、酒井 健、小澤弘宜	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 9
3. 書名 光エネルギー変換における分子触媒の新展開 第9章 分子性色素増感光電気化学セルによる太陽光水分解	

1. 著者名 小澤弘宜、酒井 健、	4. 発行年 2020年
2. 出版社 エネルギー・資源学会	5. 総ページ数 6
3. 書名 エネルギー・資源 特集 人工光合成研究の最前線(5) 分子性錯体触媒を修飾したTiO ₂ 電極による水の完全分解	

〔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
---------	---------