

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19039

研究課題名（和文）伝導性光触媒インクを利用したフレキシブル水分解光電気化学セルの開発

研究課題名（英文）Development of flexible water splitting photoelectrochemical cells using conductive photocatalytic ink

研究代表者

小林 厚志（Kobayashi, Atsushi）

北海道大学・理学研究院・准教授

研究者番号：50437753

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：温和かつ簡便な成膜過程により軽く柔軟な光電極構築を可能にするべく、本研究では可視光触媒ナノ粒子の表面改質による光触媒インクの創出を目的とした。疎水性色素を用いた光触媒ナノ粒子を新たに合成し、リン脂質二分子膜状へ分散させることで、高活性な水素生成光触媒として機能しうることを実証した。さらなる高活性化戦略として、色素の複層化と可視光透過性伝達剤を組み合わせた「光レドックスカスケード触媒」の構築にも成功し、酸化還元可逆なCo錯体伝達剤を用いた条件でも量子収率2.2%で水素生成可能なことも明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

疎水性光触媒ナノ粒子と脂質二分子膜を組み合わせることで、光触媒反応に好適な反応場を作り出す戦略は、本研究が新しく実証したものであり、光触媒の多用途化・大規模化における基盤的知見になり得る。同時に実証した色素と伝達剤を組み合わせた光レドックスカスケード触媒系は、光触媒活性を抜本的に向上させ得る新しい分子戦略として位置付けでき、次世代水素社会の実現に実質的に貢献できる戦略になり得ると期待できる。

研究成果の概要（英文）：To enable the construction of light and flexible photoelectrodes through a mild and simple process, the aim of this study was to create photocatalytic inks by surface modification of visible photocatalytic nanoparticles. Photocatalytic nanoparticles with hydrophobic dyes were newly synthesised and dispersed on the phospholipid bilayers. This system can function as highly active hydrogen-evolution photocatalysts. As a further strategy for higher activity, a 'photoredox cascade catalyst' was successfully constructed by combining photosensitizing dye bilayers and a visible light transparent electron mediator. It was also found that hydrogen production with a quantum yield of 2.2% was achieved under conditions using a redox-reversible Co complex as the electron source for hydrogen production.

研究分野：光化学

キーワード：光触媒 色素増感 水素生成 疎水性相互作用 脂質二分子膜

1. 研究開始当初の背景

酸素生成光触媒と水素生成光触媒として機能する2つの光電極(光アノードと光カソード)により構成される水分解光電気化学セルは、太陽光と水からクリーンエネルギー源となる水素を酸素と分離生成する安全なデバイスとして実用化が期待されている。太陽光を十分吸収させるためには、比表面積が大きな多孔質電極表面に可視光で駆動する光触媒を均一に薄膜化した光を作成する必要がある。しかし、光触媒材料の多くが高温焼結を必要とする酸化物半導体であることに起因し、多孔質電極を破損させることなく薄膜化することが難しく、軽くて柔軟なポリマー系薄膜電極上へ成膜する事も困難となる。最近では酸素生成および水素生成光触媒を金属コロイド粒子や界面活性剤と共にインク化し、平滑なガラス基板上に印刷することで機能する光触媒シートが開発されているが、光触媒粒子間の電子伝達を確保するために300度程度での焼成過程が欠かせない。このような高温焼結過程は、基盤材料系を高温に耐えられるガラスや金属酸化物といった固く重い材料に制限し、水分解光電気化学セルの設置自由度や可搬性を大きく損なってしまう。

2. 研究の目的

上述の背景を踏まえ、温和かつ簡便な成膜過程により軽くて柔軟な光電極の構築を可能にするべく、本研究では可視光触媒ナノ粒子の表面改質と導電性高分子コロイドを組み合わせて「伝導性光触媒インク」の創出を目指す。重くて硬い水分解光電気化学セルのイメージを刷新し、ニーズに合わせてセルの形状や大きさを自在に変えられる新世代デバイスへの昇華を可能にする基盤技術開発に注力する。

3. 研究の方法

水分解光電極の作成において高温焼結が必要になるのは、電極基板と光触媒の固-固界面に電子輸送可能な接合を形成させるためである。もし電極基板と光触媒材料を直接結合させずに電子輸送が可能な界面を形成できれば、より温和な条件で光電極の作成が可能となる。そこで本研究では酸化還元活性な分子の自己集積膜を駆使し、電子輸送が可能な界面形成に挑戦する。具体的には、研究代表者が開発してきたRu色素増感白金助触媒担持二酸化チタン(Pt-TiO₂)ナノ粒子を原型として、以下の2手法を展開することで高活性・高分散な光触媒インク創出を目指す。

【方針1】 疎水性アルキル長鎖を付与した色素増感光触媒ナノ粒子の合成とベシクル化

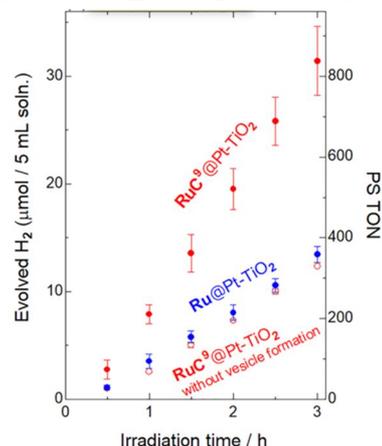
【方針2】 色素多層化・伝達剤担持による高効率電荷分離ナノ界面の構築

4. 研究成果

【方針1：疎水性アルキル長鎖を付与した色素増感光触媒ナノ粒子の合成とベシクル化】

高活性な光触媒を創出するためには、プロトンや水などの反応基質分子がアクセス可能な反応活性表面積を確保することが重要であり、これを減じてしまう光触媒ナノ粒子の凝集を如何に抑制するか、が高活性化に向けた重要なアプローチとなり得る。代表者が開発してきたRu(II)色素増感Pt-TiO₂光触媒ナノ粒子は、Pt-TiO₂ナノ粒子表面へ担持するRu(II)色素に対する官能基修飾により、光触媒ナノ粒子表面の疎水・親水化を含めた多機能化が可能である。そこで光触媒ナノ粒子の分散性制御を目的に、Ru(II)色素に疎水性ノニル鎖とホスホン酸アンカーを付与した新規Ru(II)色素RuC⁹を合成し、疎水性光触媒ナノ粒子RuC⁹@Pt-TiO₂の構築を行った。疎水性ノニル鎖の付与は、水やアルコール等の高極性溶媒に対する分散性を損なうリスクを抱える反面、球殻状リン脂質二重膜(ベシクル)上へ分散させることで、水中でも高分散状態を保持できる可能性があり、光触媒インク創出に向けた新戦略になり得る。

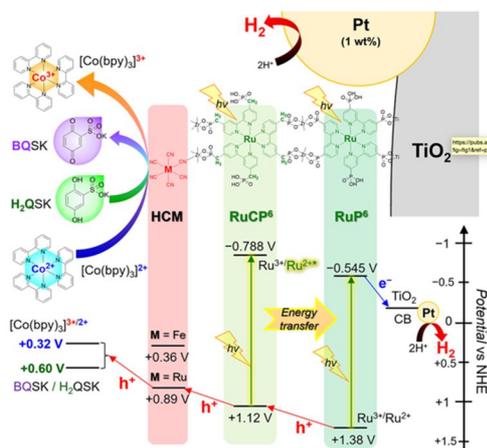
電気化学および分光測定から、新規に合成したRuC⁹色素は電子供与性ノニル鎖を付与した影響でRu(III)/Ru(II)酸化還元電位(+1.11V vs NHE)がノニル鎖を持たない色素に比べてわずかに負側にシフトする一方、励起状態におけるRu(III)/Ru(II)*酸化還元電位(-0.82V vs NHE)はTiO₂へ電子注入するに十分なポテンシャルを保持していることが明らかとなった。アスコルビン酸を犠牲還元剤とした光水素発生反応では、ノニル鎖を持たないRu@Pt-TiO₂に対してRuC⁹@Pt-TiO₂の活性は半分以下と見積もられ、疎水性ノニル鎖が光触媒ナノ粒子の水分散性を損なっていることが示唆された。一方、リン脂質(DPPC = 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine)からなるベシクルへ分散させると、水中で均一に分散し、動的散乱測定からその集合体のサイズは約30nmと非常に小さいことが明らかとなった。このDPPCベシクルへ分散させた状態における光水素生成活性は、DPPCベシクル非存在下に比べて3倍以上も高く、ノニル基を持たないRu@Pt-TiO₂の活性を上回ることがわかった(右図)。このベシクル共存下における水素生成光触



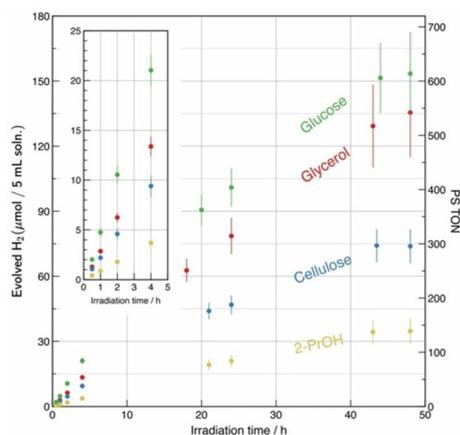
媒活性の向上は、ベシクルを形成させない場合や疎水性ノニル基を持たない Ru@Pt-TiO₂ では全く観測されなかったことから、表面疎水性がベシクル膜との相互作用に必要不可欠であり、ベシクル形成時に光触媒ナノ粒子が高分散化された結果、光触媒活性が劇的に向上したと考えられる。以上の結果は、アメリカ化学会 *ACS Applied Materials & Interfaces* 誌に発表済みであり、リン脂質ベシクルが表面疎水性光触媒ナノ粒子の水に対する分散性を向上させ、光触媒活性を大幅に増強していることを実証するものと位置づけている。本手法は光触媒ナノ粒子を高い活性を保ちつつ溶媒に対する分散性を向上させ、印刷に適するインク化に有望であることを示すものと考えている。

【方針2：色素多層化・伝達剤担持による高効率電荷分離ナノ界面の構築】

太陽光分解反応を高効率に駆動するためには、光吸収により生じた電子正孔対を効率よく分離し、対消滅させること無く基質の酸化還元(水素・酸素生成)に導く必要がある。天然光合成系では、多数の電子伝達剤が分子レベルで精密に配列し、一方向的電子移動により100%近い効率で電荷分離が進行するが、多数の電子伝達剤を精密配置した人工光合成系はほとんど皆無である。このような現場を踏まえ、より高い電荷分離能の実現と多様な電子源を活用可能な系の構築を目標に、Pt-TiO₂ ナノ粒子表面に二種類の Ru(II)色素 (RuCP⁶, RuP⁶) を配位結合により複層化し、さらに可視光透過性電子伝達剤(HCRu = [Ru(CN)₆]⁴⁻)を表面固定化した新規光レドックスカスケード触媒 (PRCC-1) を構築した(右図)。水素生成電子源として、酸化還元可逆な[Co(bpy)₃]²⁺錯体を用いた光水素生成反応において、PRCC-1 は HCRu を担持していない系よりも活性が2倍以上に向上し、反応初期1時間の見かけの量子収率は2.2%に達した。より正の酸化還元電位を有する類縁体(HCFE = [Fe(CN)₆]⁴⁻)を表面担持した系では、このような顕著な活性増強が確認できなかったことを考慮すると、2種類の Ru 色素と HCRu からなる三段階レドックスカスケード構造が効率よく電子-正孔対を分離し、光触媒活性の向上をもたらしたと考えられる。興味深いことに、PRCC-1 は単純な1電子酸化還元を担う[Co(bpy)₃]²⁺錯体伝達剤だけでなく、2電子2プロトン移動を媒介するキノン型伝達剤を用いても光触媒的に水素を生成することが確認できた。以上の結果はアメリカ化学会 *Journal of the American Chemical Society* 誌に発表済みであり、人工光合成系においても、天然系同様に多数の伝達剤の精密配列により、光触媒活性を向上させ得ることを実証した一例と位置づけている。



光レドックスカスケード触媒のさらなる応用展開として、PRCC-1 で表面担持していた HCRu 伝達剤をニトロキシルラジカル型触媒 TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl) に置換し、水素生成とアルコール酸化を同時駆動し得る新規光触媒の構築も試みた。これは PRCC-1 がキノン系伝達剤も水素生成電子源として利用できた点に着目し、有益な酸化反応を連動させる取り組みと位置付けできる。期待通り、本系においては Ru 色素多層化光触媒の光励起により水素を生成しつつ、TEMPO 触媒を酸化し、グリセロール等の1級水酸基を有する基質を酸化できることがわかった。注目すべきことに本系では、地球上に最も豊富に存在するバイオマスとして知られるセルロースも酸化しつつ、水素を生成することも確認できた(右図)。セルロースは多重の水素結合により、一般的な溶媒に不溶なポリマーであり、その利活用には強酸・強アルカリ・高温等の環境・エネルギーコストの高い手法が必要だったことを考慮すれば、本手法が太陽光エネルギーを利用するだけで、セルロースの酸化と水素の生成を同時駆動したインパクトは非常に大きいと言える。以上の成果は、著名な化学誌 *Angew. Chem. Int. Ed.* に発表済みであり、太陽光水素生成反応のみならず、セルロース等のバイオマス資源化にも適応可能な有望系として、次世代水素社会を支える基盤になり得ると期待している。



以上、本研究で展開した2方針の成果は、高活性な光触媒インク創出に必要な基盤的知見であり、疎水性アルキル長鎖を導入した色素多層型光触媒ナノ粒子の合成や、伝導性高分子コロイドとの複合膜形成へと展開していくことで、温和かつ簡便な成膜過程により軽くて柔軟な水素生成光電極の構築が可能になると期待している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8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 Shimamura Taku, Yoshimura Nobutaka, Otsuka Hiroki, Yoshida Masaki, Kobayashi Atsushi	4. 巻 436
2. 論文標題 Efficient water reduction by ruthenium-picolinate dye-sensitized photocatalyst under red light illumination	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 114412 ~ 114412
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2022.114412	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 Yoshimura Nobutaka, Tomita Osamu, Abe Ryu, Yoshida Masaki, Kobayashi Atsushi	4. 巻 15
2. 論文標題 Importance of Electron Mediator Transparency: Photocatalytic Hydrogen Production from Polyoxometalate using Dye double layered Photocatalysts	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 e202201386
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.202201386	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 Yoshimura Nobutaka, Yoshida Masaki, Kobayashi Atsushi	4. 巻 145
2. 論文標題 Efficient Hydrogen Production by a Photoredox Cascade Catalyst Comprising Dual Photosensitizers and a Transparent Electron Mediator	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6035 ~ 6038
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c13687	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 Kobayashi Atsushi	4. 巻 62
2. 論文標題 Photoredox Cascade Catalyst for Efficient Hydrogen Production with Biomass Photoreforming	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202313014
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202313014	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 Higashida Yusuke, Takizawa Shin-ya, Yoshida Masaki, Kato Masako, Kobayashi Atsushi	4. 巻 15
2. 論文標題 Hydrogen Production from Hydrophobic Ruthenium Dye-Sensitized TiO ₂ Photocatalyst Assisted by Vesicle Formation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 27277 ~ 27284
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.3c02340	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 Yoshimura Nobutaka, Yoshida Masaki, Kato Masako, Kobayashi Atsushi	4. 巻 61
2. 論文標題 Photocatalyst-Mediator Interface Modification by Surface-Metal Cations of a Dye-Sensitized H ₂ Evolution Photocatalyst	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11095 ~ 11102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c00851	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 Shimamura Taku, Kobayashi Atsushi, Oaki Yuya, Yoshida Masaki, Kato Masako	4. 巻 36
2. 論文標題 Water Reduction Photocathodes Based on Ru Complex Dyes Covered with a Conjugated Polymer Nanosheet	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 11559 ~ 11566
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.2c00859	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 Kobayashi Atsushi, Takizawa Shin-ya, Hirahara Masanari	4. 巻 467
2. 論文標題 Photofunctional molecular assembly for artificial photosynthesis: Beyond a simple dye sensitization strategy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214624 ~ 214624
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214624	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14件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 A. Kobayashi
2. 発表標題 Interfacial Electron Transfer Control by Double Nano-architectures for Efficient Ru-dye-sensitized Hydrogen Evolution
3. 学会等名 The 24th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 A. Kobayashi
2. 発表標題 Molecular assembly at photocatalyst-mediator interface toward Z-scheme water splitting reaction
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 N. Yoshimura, M. Yoshida, A. Kobayashi
2. 発表標題 Hole acceptor modification on dye-multilayered semiconductor nanoparticle surface for photocatalytic water reduction
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 東田 優祐, 吉田 将己, 小林 厚志
2. 発表標題 ベシクル複合化による疎水性Ru色素増感光触媒の高活性化
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉村 修隆、, 吉田 将己, 小林 厚志
2. 発表標題 Ru(II)色素増感チタン酸ストロンチウムナノ粒子による光水還元反応
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 A. Kobayashi
2. 発表標題 Molecular assembly on semiconductor surface for efficient photocatalytic hydrogen production
3. 学会等名 IRA12.0 Research and Innovation Week2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林 厚志
2. 発表標題 Zスキーム光触媒連結を目指した分子集積
3. 学会等名 第一回 無機・有機・錯体領域横断研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 N. Yoshimura, M. Yoshida, A. Kobayashi
2. 発表標題 Efficient hydrogen production by photo-redox-cascade catalyst composing dual photosensitizers and transparent hole acceptor
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Kobayashi, N. Yoshimura, M. Yoshida
2. 発表標題 Solar fuel production by photo-redox-cascade catalyst composing dual photosensitizers and transparent hole acceptor
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林 厚志
2. 発表標題 アルコール酸化と水素生成を同時駆動する光レドックスカスケード触媒系の構築
3. 学会等名 第34回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林 厚志
2. 発表標題 光レドックスカスケード触媒によるセルロース酸化・水素生成光触媒反応
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Kobayashi
2. 発表標題 Development of photo-redox cascade catalytic system for efficient biomass reforming coupled with hydrogen production
3. 学会等名 錯体化学会 第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Kobayashi
2. 発表標題 Photoredox cascade catalyst for efficient biomass reforming and solar hydrogen production
3. 学会等名 13th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 A. Kobayashi
2. 発表標題 Development of photoredox cascade catalyst for alkane-oxidation and solar hydrogen production
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024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