

令和元年6月18日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21031

研究課題名(和文)光電気化学的アプローチによる金属錯体 半導体ハイブリッド光触媒の開発

研究課題名(英文) Development of metal complex-semiconductor hybrid photocatalyst by photoelectrochemical approach

研究代表者

熊谷 啓 (Kumagai, Hiromu)

東京工業大学・理学院・特任助教

研究者番号：80761311

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属錯体と半導体から成るハイブリッド光触媒を還元側・酸化側に分けて電極化し、その活性や電気化学特性を解析することで、水を電子源としたCO<sub>2</sub>還元が駆動可能な系の開発指針となる知見を得た。p型半導体電極上に固定化された金属錯体のみが光励起する光カソードについて、高い活性を示す材料・修飾手法を開発した。これを酸化反応側の半導体光アノードとつなげる、あるいはこれらを単一電極上に複合化することで水を電子源としたCO<sub>2</sub>反応を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属錯体-半導体ハイブリッド光触媒は、二種類の異なる光触媒材料が可視光を吸収することで、人工光合成型の二酸化炭素の資源化(還元)反応を効率的に進行させうる系である。本研究では、ハイブリッド光触媒を要素ごとに電極として分割して開発・解析することで、これまでに実現できていなかった光のエネルギーのみで二酸化炭素と水から持続的な二酸化炭素還元を進行させるハイブリッド光触媒系の設計指針を得て、それを実証した。

研究成果の概要(英文)：Hybrid photoelectrochemical systems consisting of metal complex and semiconductor photocatalysts have been developed as a motif of hybrid photocatalyst. The hybrid photocathodes immobilized with metal complexes for CO<sub>2</sub> reduction and semiconductor photoanodes for water oxidation were individually developed. The activities and the photoelectrochemical properties of these photoelectrodes were analyzed to obtain knowledge for developing a system that can drive CO<sub>2</sub> reduction using water as an electron donor. CO<sub>2</sub> reaction with water oxidation was demonstrated by connecting with the photocathode and the photoanode, or combining these materials on a single electrode.

研究分野：エネルギー関連化学

キーワード：光触媒 光電気化学 金属錯体-半導体ハイブリッド 二酸化炭素還元

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

持続可能なエネルギー資源の確保の観点から、再生可能エネルギーとしての太陽光エネルギーの利用は高い注目を集めている。加えて、炭素循環型社会を見据え、太陽光を利用して駆動する人工光合成型の二酸化炭素の資源化(還元)手法は希求される技術である。このような系の候補の一つとして、金属錯体光触媒と半導体光触媒を組み合わせたハイブリッド光触媒が提案されている。これは二酸化炭素還元反応において、還元反応を金属錯体に、酸化反応を半導体に、と担い手を分ける相補的な反応設計を目指した系である(図1)。それぞれの材料が光を順次的に吸収し、電子移動を起こすことで、速度論的に不利な多電子反応である二酸化炭素の還元を進行させるに十分なエネルギーを得ることが可能となる。このような系において、光還元力と共に水を酸化可能な高い光酸化力を実現できれば、ハイブリッド光触媒+太陽光+水+二酸化炭素からなるシンプルかつ持続可能な人工光合成系を構築できる可能性がある。

これまでハイブリッド光触媒は、可視光照射下、トリエタノールアミンやメタノールといった還元剤を電子源として、二酸化炭素を一酸化炭素やギ酸といった付加価値を有する炭素資源に変換できることが見いだされており、そのコンセプトが実証されている(K. Sekizawa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 4596)。しかし一方で、本来の物性からは進行すると予想される可視光利用かつ水を電子源とした持続的な二酸化炭素還元反応は実現できていなかった。これは、反応時の金属錯体-半導体間の光励起電子移動プロセスや化学ポテンシャルの知見が十分に得られていないことや、還元反応場(金属錯体)と酸化反応場(半導体表面)が近接しており互いの反応への影響を制御できないことが原因であると予想された。

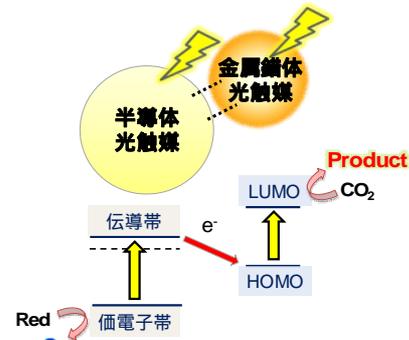


図1. ハイブリッド光触媒を用いた二酸化炭素還元反応。

### 2. 研究の目的

本研究では、可視光で駆動し、水を酸化し二酸化炭素を還元する光触媒系の構築を目指し、金属錯体と半導体から成るハイブリッド光触媒を還元側・酸化側に分けて電極化し、その活性や電気化学特性を解析することで、ハイブリッド光触媒の開発指針となる基礎的な知見を得ることを目的とした(図2)。半導体上に固定化された金属錯体のみが光励起する光カソードを構築し、酸化反応側と切り離された複合化された還元反応場の特性について光電気化学的手法を用いて評価することで、上述した課題の知見を要素ごとに分けて得ることを目指した。同様に酸化反応側の半導体光触媒を電極化した酸化反応場を開発・評価し、これら知見を組み合わせ、二段階励起系での水を電子源とした二酸化炭素反応の実現に向けた検討を行った。

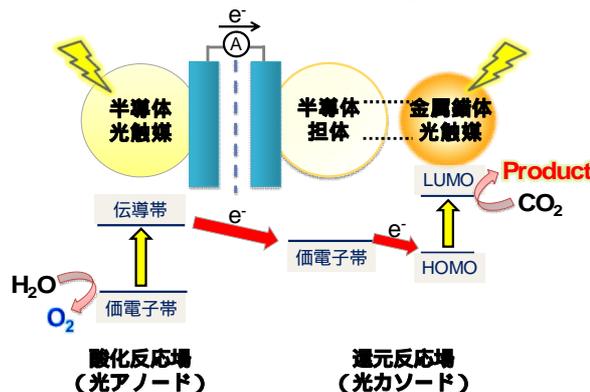


図2. ハイブリッド光触媒を還元・酸化に分けた光触媒電極系。

### 3. 研究の方法

金属錯体のみが光励起し還元反応が進行する光カソードを調製し、組み合わせる担体半導体電極(NiO, CuGaO<sub>2</sub>)の材料物性、あるいは金属錯体-半導体界面への表面修飾(ナノ粒子修飾)などの及ぼす半導体から金属錯体への電子移動プロセスへの影響を光電気化学的手法によって評価した。また、実際にCO<sub>2</sub>還元反応を行うことで、還元場のみを取り出した実反応の評価も併せて行った。

次に、CO<sub>2</sub>還元条件下の溶液において駆動可能な酸素生成用の半導体光触媒電極を開発し、両電極系の知見を基に、光カソードと光アノードをつなぎ合わせた二種類の電極から成る二段階励起での光電気化学セルの構築を検討した。更に、これらの系を一つの電極上で複合化することで、酸化・還元反応場が近接した環境での反応生成物と電極電位を観測し、シンプルかつ独立駆動可能なハイブリッド光触媒の実現に向けた知見を得ることを試みた。

#### 4. 研究成果

金属錯体のみが光励起する光カソード系において、材料の物性や界面構造などが、電子移動プロセスやその結果の触媒活性に及ぼす影響を光電気化学的手法を用いて明らかにすることを検討した。金属錯体としては CO 生成に活性を示す Ru(II)-Re(I)錯体光触媒を用いた[G. Sahara et al, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 10722]。

担体半導体材料として p 型半導体である NiO、CuGaO<sub>2</sub>を用いた電極を開発し、これらの物性の及ぼす影響の検討を行った。CO<sub>2</sub>飽和電解質水溶液中において光電気化学測定を行った際、金属錯体光増感部を励起する可視光照射下において還元電流が観測された。これは、光励起した金属錯体光触媒へ半導体電極を通じて電子が注入される過程に起因することが示され、これらの光応答開始電位は CuGaO<sub>2</sub>を用いた光カソードでは NiO のものに比べおよそ 0.4 V 貴な電位を示した。この序列はこれら半導体電極のフラットバンド電位と同様であり、光反応が半導体電極の価電子帯からの電子注入に因ることが支持された(図2の光カソードの機構)。この際、CuGaO<sub>2</sub>を用いた光カソードではより貴な電位で高い光電流値を示した。実際にこれら電極を CO<sub>2</sub>飽和電解質水溶液中で電位を印加しながら光照射することで CO<sub>2</sub>還元反応が進行し、CO が生成した(表1)。電極上の金属錯体を基準とした CO 生成のターンオーバー数(TON<sub>CO</sub>)は、配位子由来の3を大きく超えたことから触媒的な反応の進行が示された。加えて<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>を用いた同位体実験により、生成した CO が導入した CO<sub>2</sub>由来の生成物であることを確認した。新規開発した CuGaO<sub>2</sub>を用いた電極は NiO を用いたものに比べ高い光電流値と TON<sub>CO</sub>を示したことから、CuGaO<sub>2</sub>が金属錯体光触媒へより効率的に電子移動を進行させ、光触媒反応を駆動することができることが示された。

表1. 光電気化学的 CO<sub>2</sub>還元反応の反応生成物。電極表面積 2.5 cm<sup>2</sup>、電位 -0.3 V<sub>Ag/AgCl</sub>において、> 460 nm の可視光を 5 h 照射。

Electrode	CO / nmol (TON <sub>CO</sub> )	H <sub>2</sub> / nmol	Selectivity <sub>CO</sub>
Ru(II)-Re(I)/NiO	111 (11)	10	91%
Ru(II)-Re(I)/CuGaO <sub>2</sub>	514 (67)	263	66%

この CuGaO<sub>2</sub>を用いた電極に対して、半導体電極の表面への異種材料の修飾による金属錯体半導体の複合界面構造のデザインを行いその光電気化学的な特性評価を行った。修飾する材料として Au, Ag 金属ナノ粒子を用い、これらの修飾後に Ru(II)-Re(I)錯体光触媒と複合化した新規光触媒電極を調製した。これら電極は、CO<sub>2</sub>飽和水溶液中、金属錯体光触媒が励起される可視光照射下において光還元電流を生成し、未修飾の電極に比べより速やかな光電流の応答が見られた。光電気化学インピーダンス測定から、電子移動過程における抵抗の低減が示唆され、貴金属修飾が電極内における電子移動効率の向上に有効であることが示された。光触媒反応の結果、Au 修飾は CO<sub>2</sub>還元反応の選択性の向上、Ag 修飾は反応速度の向上に有効であることが見いだされた。光電流応答の波長依存性が金属錯体光触媒に起因する光吸収波長と良好な一致を示すことから、これら界面への修飾が複合化された光触媒の機能を向上していることが示唆された。従って、これらのような界面への材料修飾が複合化された光触媒の活性向上に大きな効果があることを見出した。

このように開発した金属錯体のみが光励起するハイブリッド型光カソード(還元側反応場)に対し、酸素生成用の半導体光触媒電極を酸化側反応場として組み合わせることを目指した。水を酸化する触媒として CoO<sub>x</sub>を担持した TaON あるいは BiVO<sub>4</sub>半導体を用いた光触媒電極(光アノード)を調製し、これらが CO<sub>2</sub>還元条件下の溶液において水の酸化反応により O<sub>2</sub>を触媒的に生成することを確認した。これら電極と、これまでに開発した CuGaO<sub>2</sub>をベースとした光カソードの光電気化学特性を比較すると、駆動電位域が十分に重なっていることから、外部回路にたなくだけで外部電圧の印加なしで、可視光照射のみで反応が駆動することが強く示唆された。

そこで実際に外部バイアスを必要としない可視光のエネルギーのみを用いた水を電子源とした二酸化炭素還元反応を試みた。Ru(II)-Re(I)/CuGaO<sub>2</sub>光カソードと CoO<sub>x</sub>/TaON 光アノードから成る光電気化学セルに可視光を照射することで、光カソード側から CO (TON<sub>CO</sub> = 22) が、光アノード側から O<sub>2</sub>が生成した。従って、TaON 半導体光触媒(光アノード)において水の酸化により獲得した電子を外部回路にて運び、Ru(II)-Re(I)錯体光触媒(光カソード)による CO<sub>2</sub>還元反応に用いる反応の駆動に成功した。更に、より高い光触媒活性を示す Ag 修飾をした光カソード、BiVO<sub>4</sub>半導体光アノードを組み合わせることで、可視光エネルギーのみを用いた水を電子源とした CO<sub>2</sub>還元反応の効率を 10 倍程度向上することに成功し、この際の TON<sub>CO</sub>は 134 に到達した。これら結果は、適切に設計した各反応場間で電子を整流的にアノードからカソードへ授受することで、反応を阻害する向きの電子移動を抑制し目的の反応を実現できることを実証している。

ここまで得た知見を基に、上述した還元側・酸化側の両電極材料を一つの電極上に複合化した系を開発し、独立駆動可能なハイブリッド光触媒系の実現に向け光触媒活性と駆動電位を調査した。Ru(II)-Re(I)二核錯体を CuGaO<sub>2</sub>上に固定化した還元側光触媒と、BiVO<sub>4</sub>半導体をベースとした酸化側光触媒とを単一導体上に複合化した疑似ハイブリッド光触媒は、両光触媒材料を励起可能な可視光照射下において、水以外の電子源を含まない水溶液中において CO と H<sub>2</sub>

を生成した。2種の光触媒材料のうち、いずれかでも欠けるとこの反応は駆動しないことから、2種の材料の光触媒能によって系が駆動することが強く示唆された。また、反応時の駆動電位をモニターすると、上述した光電気化学セルでの反応時の駆動電位と良好に一致した。BiVO<sub>4</sub>のような伝導帯上端の準位が比較的貴である半導体光触媒は、金属錯体光触媒と複合化させた際に逆向きの電子移動が顕著になり2段階励起型のCO<sub>2</sub>還元が進行しなくなることが報告されている[A. Nakada et al., *ACS Catal.*, 2018, **8**, 9744]。一方で本系では、上述した光電気化学セルと同様に、2種の光触媒材料は直接複合化しておらずCuGaO<sub>2</sub>を介しているため、一定の整流性を持った電子の流れが生じることが予想でき、これが反応進行の鍵となっていると考えられる。このように、本研究で用いた個別の電極(反応場)設計において得られた性能の向上の知見と、電子の整流性を付与可能な2つの反応場を組み合わせる(複合体に落とし込む)というアプローチが、ハイブリッド光触媒の開発において重要な指針となりうるという結論を得た。

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計4件)

1. Sahara, G.; Kumagai, H.; Maeda, K.; Kaeffer, N.; Artero, V.; Higashi, M.; Abe, R.; Ishitani, O. "Photoelectrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> Coupled to Water Oxidation Using a Photocathode with a Ru(II)-Re(I) Complex Photocatalyst and a CoO<sub>x</sub>/TaON Photoanode" *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 14152-14158, 2016. (査読有り)
2. Kumagai, H.; Sahara, G.; Maeda, K.; Higashi, M.; Abe, R.; Ishitani, O. "Hybrid Photocathode Consisting of CuGaO<sub>2</sub> p-Type Semiconductor and a Ru(II)-Re(I) Supramolecular Photocatalyst: Non-Biased Visible-Light-Driven CO<sub>2</sub> Reduction with Water Oxidation" *Chem. Sci.* 8, 4242-4249, 2017. (査読有り)
3. Kamata, R.; Kumagai, H.; Yamazaki, Y.; Sahara, G.; Ishitani, O. "Photoelectrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Using a Ru(II)-Re(I) Supramolecular Photocatalyst Connected to a Vinyl Polymer on a NiO Electrode" *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, 11(6), 5632-5641, 2019. (査読有り)
4. Nakada, A.; Uchiyama, T.; Kawakami, N.; Sahara, G.; Nishioka, S.; Kamata, R.; Kumagai, H.; Ishitani, O.; Uchimoto, Y.; Maeda, K., "Solar Water Oxidation by a Visible-Light-Responsive Tantalum/Nitrogen-Codoped Rutile Titania Anode for Photoelectrochemical Water Splitting and Carbon Dioxide Fixation" *ChemPhotoChem*, 3, 37-45, 2019. (査読有り)

### [学会発表](計24件)

1. 熊谷啓, 佐原豪, 前田和彦, 石谷治「超分子錯体光触媒-CuGaO<sub>2</sub>半導体複合光カソードによる光電気化学的CO<sub>2</sub>還元反応」第35回光がかわる触媒化学シンポジウム, 東京工業大学(東京都), 2016年6月10日
2. Kumagai, H.; Sahara, G.; Maeda, K.; Ishitani, O. "PHOTOELECTROCHEMICAL CO<sub>2</sub> REDUCTION USING Ru(II)-Re(I) SUPRAMOLECULAR PHOTOCATALYST IMMOBILIZED ON SEMICONDUCTOR ELECTRODES" 2nd UK-Japan Workshop on Solar Fuels and CO<sub>2</sub> Conversion, 駐日英国大使館(東京), 2016年6月23-24日
3. 熊谷啓, 佐原豪, 前田和彦, 東正信, 阿部竜, 石谷治「CO<sub>2</sub>還元反応に向けた超分子錯体光触媒励起型光カソードの開発と水を電子源とした二段階励起系への応用」, 第118回触媒討論会, 岩手大学(岩手県), 2016年9月21-23日
4. Kumagai, H.; Sahara, G.; Maeda, K.; Kaeffer, N.; Artero, V.; Higashi, M.; Abe, R.; Ishitani, O. "Development of photocathode with molecular photocatalyst for visible-light-driven CO<sub>2</sub> reduction" Japan-France Artificial Photosynthesis Symposium, 滋賀県大津市, 2016年10月18日
5. Kumagai, H.; Sahara, G.; Maeda, K.; Ishitani, O. "Development of photocathode based on CuGaO<sub>2</sub> with molecular photocatalyst for visible-light-driven CO<sub>2</sub> reduction" Artificial Photosynthesis: Faraday Discussion, 立命館大学(京都府), 2017年2月28日-3月2日
6. Kumagai, H.; Sahara, G.; Maeda, K.; Kaeffer, N.; Artero, V.; Higashi, M.; Abe, R.; Ishitani, O. "VISIBLE-LIGHT-DRIVEN CO<sub>2</sub> REDUCTION COUPLED TO WATER OXIDATION USING PHOTOCATHODE WITH MOLECULAR PHOTOCATALYST AND SEMICONDUCTOR PHOTOANODE" 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, 立命館大学(京都府), 2017年3月2-5日
7. Kumagai, H.; Sahara, G.; Maeda, K.; Higashi, M.; Abe, R.; Ishitani, O. "Development of a hybrid photoelectrochemical cell consisting of molecular and semiconductor photocatalysts for visible-light-driven CO<sub>2</sub> reduction using water as a reductant" 日本化学会第97春季年会, 慶應義塾大学(神奈川県), 2017年3月16-19日
8. 熊谷啓, 佐原豪, 前田和彦, 石谷治「分子光触媒を用いたCO<sub>2</sub>還元用光カソードの界面構

- 造設計」第119回触媒討論会，首都大学東京（東京都），2017年3月21日 - 22日
9. Kumagai, H.; Sahara, G.; Maeda, K.; Kaeffer, N.; Artero, V.; Higashi, M.; Abe, R.; Ishitani, O. "DEVELOPMENT OF MOLECULAR PHOTOCATHODES FOR CO<sub>2</sub> REDUCTION USING WATER AS A SUSTANABLE REDUCTANT" 1st Molecular Technology Workshop "Energy and electron transfers in molecular engineered materials", Strasbourg, France, 2017年6月28 - 30日
  10. Kumagai, H.; Sahara, G.; Maeda, K.; Kaeffer, N.; Artero, V.; Higashi, M.; Abe, R.; Ishitani, O. "Hybrid Photoelectrochemical Cells Consisting of Molecular and Semiconductor Photocatalysts for Visible-Light-Driven CO<sub>2</sub> Reduction with Water Oxidation" 2nd International Solar Fuels Conference, San Diego, USA, 2017年7月6 - 10日
  11. 鎌田龍太郎，熊谷啓，山崎康臣，石谷治「半導体電極に修飾した Ru(II) Re(I)錯体ポリマーを用いた光電気化学的 CO<sub>2</sub>還元反応」第67回錯体化学会討論会 北海道大学(北海道)，2017年9月16 - 18日
  12. 熊谷啓，石谷治「超分子光触媒を用いた CO<sub>2</sub>還元用光カソードへの貴金属ナノ粒子修飾」第120回触媒討論会，愛媛大学（愛媛県），2017年9月12 - 14日
  13. 熊谷啓「半導体または金属錯体光触媒をベースとした光-物質変換反応用光カソードの開発」2017年若手研究者育成シンポジウム，琵琶湖カンファレンスセンター（滋賀県），2017年12月5 - 6日
  14. 熊谷啓，石谷治「Ru(II)-Re(I)金属錯体光触媒と p 型半導体からなる分子光カソードを用いた水溶液中での光電気化学的 CO<sub>2</sub>還元」電気化学会第85回大会 東京理科大学（東京都），2018年3月9 - 11日
  15. Kumagai, H.; Ishitani, O. "Improvement in photoelectrochemical property of molecular photocathode for CO<sub>2</sub> reduction by modification with noble metal nanoparticles" 日本化学会第98春季年会，日本大学（千葉県），2018年3月20 - 23日
  16. 鎌田龍太郎，熊谷啓，山崎康臣，石谷治「Ru(II)-Re(I)超分子光触媒の半導体電極上への修飾法の開発と新規分子光カソードによる CO<sub>2</sub>還元反応」日本化学会第98春季年会，日本大学（東京都），2018年3月20日 - 23日
  17. 熊谷啓，石谷治「分子光触媒 - p 型半導体双方が光励起する CO<sub>2</sub>還元用分子光カソードの構築」第121回触媒討論会，東京大学（東京都），2018年3月22 - 23日
  18. 熊谷啓，鎌田龍太郎，山崎康臣，石谷治「Ru(II)-Re(I)錯体ポリマーを半導体電極に修飾した CO<sub>2</sub>還元用分子光カソードの開発」第37回光がかかわる触媒化学シンポジウム，近畿大学（大阪府），2018年7月6日
  19. Kumagai, H.; Higashi, M.; Abe, R.; Ishitani, O. "Visible-light-driven CO<sub>2</sub> reduction using a hybrid photoelectrochemical cell consisting of molecular and semiconductor photocatalysts" 2018年光化学討論会，関西学院大学（兵庫県），2018年9月5日 - 7日
  20. 鎌田龍太郎，熊谷啓，山崎康臣，東正信，阿部竜，石谷治「Ru(II)-Ru'(II)超分子光触媒ポリマーにより構成された高耐久性 CO<sub>2</sub>還元分子光カソード」2018年光化学討論会，関西学院大学（兵庫県），2018年9月5日 - 7日
  21. 熊谷啓，鎌田龍太郎，山崎康臣，石谷治「ポリマー状金属錯体光触媒を修飾した分子光カソードによる CO<sub>2</sub>還元」第122回触媒討論会，北海道教育大学函館校（北海道），2018年9月26 - 28日
  22. 鎌田龍太郎，熊谷啓，山崎康臣，岩瀬由香里，東正信，阿部竜，石谷治「半導体/金属錯体複合光電極による水を還元剤として用いた CO<sub>2</sub>資源化反応の高機能化」日本化学会第99春季年会，甲南大学（兵庫県），2019年3月16日 - 19日
  23. 鎌田龍太郎，熊谷啓，山崎康臣，岩瀬由香里，東正信，阿部竜，石谷治「Ru(II)錯体ポリマー光触媒を修飾した新規分子光カソードによる CO<sub>2</sub>還元反応」日本化学会第99春季年会，甲南大学（兵庫県），2019年3月16日 - 19日
  24. 熊谷啓，鎌田龍太郎，山崎康臣，東正信，阿部竜，石谷治「水を電子源とする可視光 CO<sub>2</sub>還元に向けた金属錯体-半導体 2段階励起型光電気化学系の構築」第123回触媒討論会，大阪市立大学（大阪府），2019年3月20 - 21日

〔図書〕(計3件)

1. 栗木亮，熊谷啓，前田和彦，石谷治 "金属錯体と半導体を複合化した光触媒および光電気化学セルによる CO<sub>2</sub>還元反応" 表面科学，38，291-296，2017.
2. Windle, C. D.; Chandrasekaran, S.; Kumagai, H.; Sahara, G.; Nagai, K.; Abe, T.; Chavarot-Kerlidou, M.; Ishitani, O.; Artero, V. "Molecular Design of Photocathode Materials for Hydrogen Evolution and Carbon Dioxide Reduction" Molecular Technology: Energy Innovation, Wiley-VCH, 2018.
3. 熊谷啓，鎌田龍太郎，石谷治，"金属錯体光触媒を用いた二酸化炭素還元と複合系への展開" 電気化学 (Denki Kagaku)，87，Spring，2019.

6. 研究組織

(1)研究分担者  
なし

(2)研究協力者  
なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。