

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15673

研究課題名(和文) 光電気化学的手法による金属錯体と半導体から成る自立型人工光合成系の創出

研究課題名(英文) Development of stand-alone artificial photosynthetic systems consisting of metal complex and semiconductor by photoelectrochemical methods

研究代表者

熊谷 啓 (Kumagai, Hiromu)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

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)：金属錯体と半導体から成る複合型光触媒による高機能な人工光合成系の実現に向け、光電気化学的手法を用いたボトムアップ型アプローチによって異種の光触媒を複合体へと機能化した集積型の光反応デバイスの開発と評価を行った。構成要素である光触媒について、還元側・酸化側に分けて電極化し、光電気化学によりその活性を向上させる設計の開発を行った。個別に開発した2種の光触媒の知見を一つの複合体へと集積化することで、人工光合成型反応に活性を示す自立型光触媒系の構築を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属錯体と半導体の異種の光触媒能を組み合わせることで、エネルギー蓄積型の化学反応(人工光合成反応)を光のエネルギーのみで進行させる系の高機能な構築が期待される。本研究では、それぞれの光触媒を別個に電極化して光電気化学を用いて解析することで、複雑な系の中での要素ごとの高活性化・高機能化を目指した。個々において得た設計指針を基に、これを一つの複合体へと集積化するボトムアップ手法を用いて、実際に目的の反応を駆動可能な系を開発した。

研究成果の概要(英文)：Integrated photocatalytic systems consisting of metal complex and semiconductor photocatalysts have been developed to realize highly functional artificial photosynthesis reactions by a bottom-up approach using a photoelectrochemical method. The photocatalysts were divided into the electrodes on the reducing side and the oxidizing side, and the design study was conducted to improve their activities based on photoelectrochemical measurements. The construction of the stand-alone photocatalytic systems with the activity for artificial photosynthetic reactions was achieved by integrating the knowledge of two types of photocatalysts developed individually into one hybridized component.

研究分野：光エネルギー変換

キーワード：光触媒 人工光合成 光電気化学 半導体 金属錯体 複合材料

1. 研究開始当初の背景

無尽蔵な太陽光エネルギーを用いた人工光合成型反応による化学資源の創出は、持続可能なエネルギー資源の確保と炭素循環型社会の実現に向け希求される技術の一つである。こ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(複合型)光触媒が提案されている(図1)。これは、異なる2種類の光触媒の光吸収によってエネルギーを組み上げることで、高機能な人工光合成型反応の駆動を狙ったものである。例えば、高い生成物選択性の実現が期待できる金属錯体にCO₂還元反応を、高い光酸化力を期待できる半導体に水の酸化反応を、と酸化還元反応の担手を分担したデザインが考えられる(K. Sekizawa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 4596 など)。それぞれが可視光を吸収することによって、高い光還元力と光酸化力を両立し、速度論的に不利な多電子反応であるCO₂の還元と水の酸化の双方を効率的に進行させる持続可能な光触媒系を構築できる可能性がある。水を電子源としたCO₂の還元系、すなわち、光と水のみでのCO₂の資源化が達成できれば、これは一つの有望な人工光合成系といえる。

しかし、これまでに報告された複合光触媒の系は、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用いる必要があった。この場合一部を除き、反応のエネルギー収支は負であり、持続可能な人工光合成反応系の構築には至っていなかった。このような還元剤を用いた評価では、半導体光触媒に十分な速度で電子が供給されるために、正方向の電子移動が加速される。一方で、還元側と同じく多電子反応である水の酸化を半導体上で起こそうとした際には、半導体での酸化反応が遅くなることで、錯体の電子が半導体に流れる逆向きの電子移動が顕著になると想定される。この際複合体の化学ポテンシャルの制御や観測ができないため、駆動状態を想像することが難しい。加えて、還元サイトと酸化サイトがごく近傍(同一粒子上)に存在し、逆反応による生成物の消費を抑えることも困難である。これらの要素が複合され、理想的な反応の実現に至らなかったと考えられる。近年実際に、半導体上の錯体からの逆向きの電子移動が分光的に観測されている(A. Nakada et al., *ACS Catal.* 2018, **8**, 9744-9754.) ことから、上述したような問題から、複合光触媒を用いた人工光合成反応の達成には新たな系設計指針が必要であると考えられた。

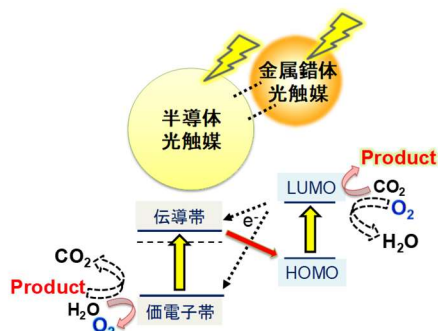


図1. 複合光触媒を用いた人工光合成型反応とその活性低下要因。

2. 研究の目的

本研究では、上述の課題に対し、光電気化学手法の知見を活用し、電極に機能化した光触媒の反応場を酸化・還元に分け個別に設計し、各々の光触媒の駆動状態(ポテンシャル、電子移動、表面反応)を観測することで、高活性化・高機能化に向けた要素ごとの知見を得ることを目的とした。さらにこれらをそれぞれの状態を制御しながら、一つの複合体へと集積化することによって、目的反応に即し設計された要素が組み合わせられた、ボトムアップ式での新たな複合光触媒材料の構築を目指した。すなわち、個別設計した反応場の集積化という新規な手法の確立と、これまで実現していない人工光合成型の反応を自立して駆動可能な複合光触媒系の実現に向けた検討を行った(図2)。

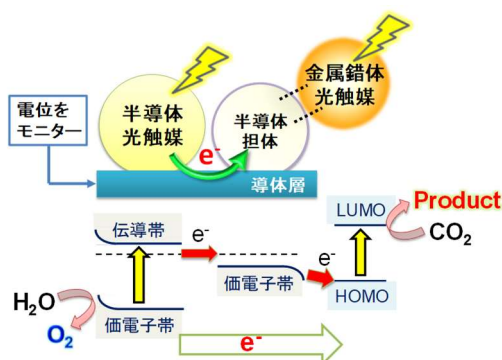


図2. 別個の光触媒をそれぞれ機能化し集積化した複合光触媒系。

3. 研究の方法

光還元反応場として、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、その高活性化を狙った光触媒材料の開発と電極構造設計を行った。電極表面での金属錯体安定化を狙い、Ru(II) トリスピリジンタイプの光増感剤を電極へ電気化学還元によりポリマー化することによる固定化を検討した。また、ポリマー光触媒を用いた際の光電気化学的な還元反応へと適用し、その活性を評価した。加えて、光触媒の足場となる担体半導体電極 (CuGaO₂) について、固相反応合成にて調製したマイクロサイズの粒子を遊星ボールミルで粉砕することにより、微細粒子化することでの高性能化を検討した。

次に、光酸化反応場となる半導体光触媒について、種々の合成法により調製した試料について活性の支配要因を検討した。複合化を見据え、表面助触媒の修飾と電極化した光酸化反応場 (光アノード) の光電気化学特性評価を行い、高い活性を示す光触媒とその修飾手法を見出した。

以上までの知見をもとに、それぞれの目的の反応に活性を有する2種の光触媒を一つの複合体へと集積化した自立光触媒系の開発とその活性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 金属錯体光触媒のポリマー化による還元反応場への強固な修飾手法の開発

還元反応側である金属錯体を中核とした光触媒系について、これを電極として複合化した光カソードを構築し、高活性化に関わる個別の要素を切り分けることでその活性向上のための検討を行った。

電極表面での金属錯体の活性化担持量の増加と安定化を狙い、ビニル基を配位子上に有する金属錯体光触媒を用い、NiO 電極へ電気化学還元によりポリマー化することによる固定化を検討した。このような錯体を含む溶液中で電位の掃引を繰り返すことで、電流値の段階的な増加が観測された。これにより、金属錯体がビニルポリマーを形成し電極に活性化状態で吸着したことが示され、メチルホスホン酸からなるアンカー部位のみを用いて錯体を吸着させた電極と比較すると数倍程度に増大した。この電極上のポリマー光触媒は、メチルホスホン酸アンカーを用いた吸着では錯体の90%が脱離する電解質水溶液中においても、17%の脱離に留まった。したがって、ビニルポリマーによる吸着は活性化錯体量を増大するのみならず、その水溶液中での吸着強度を向上する効果を有することが示された。

この手法を用い、ビニル基を持つ Ru 光増感錯体と Re 触媒錯体を架橋配位子で架橋した超分子光触媒を電解重合により電極上に導入した。この光カソードに卑な電位を印加しつつ波長 460 nm 以上の光を照射すると、NiO から光励起した Ru 光増感錯体への電子移動に起因するカソード電流が観測され、CO₂還元反応が進行し CO が主生成物として生成した。この時の CO の生成量および反応全体のファラデー効率、従来のホスホン酸の吸着のみを用いて作製した光カソードと比較して向上した。この手法に対し、電極材料をより高い電子注入能を有する CuGaO₂ に適用した際、光電流は向上し水分解による水素生成が優勢になったことから、電極材料によって生成物が異なることが示された。また、CO₂還元の触媒として Ru 触媒錯体を持つ超分子光触媒を電解重合し作製した複合電極においても光電気化学的な CO₂還元反応が進行した。この時の光触媒性能もホスホン酸による吸着のみを用いて作製した光カソードと比較して高く、本手法の汎用性が示された。作製手法を最適化した光カソードを用いた CO₂還元反応は安定性が飛躍的に向上し、24 時間安定に光電流が流れ、CO およびギ酸が主生成物として生成した。

以上から、ビニル基の重合を用いたより強固な吸着手法によって、高活性化分子光カソードを作製することに成功した。

(2) 還元反応場の足場となる半導体材料の微細化

還元反応場である金属錯体光触媒に電子を受け渡す半導体材料の高機能化を狙い、その微細化を検討した。これまで固相反応法を用いた CuGaO₂ などの複合酸化物の半導体試料の合成には高温での焼成が必要であった。そのため得られた粒子は凝集・成長して数マイクロンの粒径を有しており、その低い表面積から複合化する金属錯体の修飾量に制限があった。これに対し、トップダウン手法として遊星ボールミルでの粉砕を検討した。用いる溶媒などの条件を最適化することにより、CuGaO₂ 半導体粒子に含まれる Cu の酸化を抑制しつつ、特性を損なうことなく数マイクロン程度あった粗大な二次粒子を、10~数 100 nm 程度にまで微細化できることを見出した。

半導体材料の微細化の還元反応場への効果を、実際に光カソードを構築することで確認した。金属錯体光触媒としては、高選択な CO₂還元を駆動可能な Ru(II)-Re(I)錯体光触媒 (G. Sahara et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 14152.) を用いた。この粒子を用いて作製した電極に金属錯体光増感剤を吸着させて作製した光電極は、小粒径化の効果により、半透明であるにもかかわらず粉砕前の粒子を用いたものに比べて大きな光電流を示した。これらより、半導体粒子の緻密化・高表面積化により光電極の活性が向上したことが示唆された (図 3)。

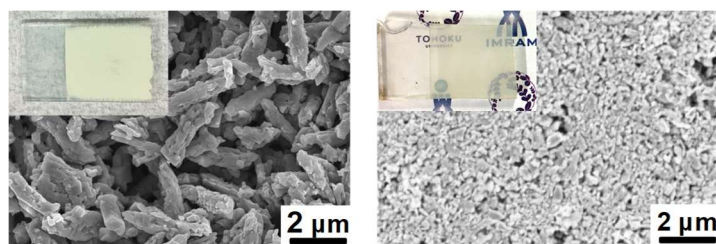


図3. 従来のミクロンサイズの粒子を用いた電極(左)とボールミル粉碎により微細化した粒子を用いた電極(右)の表面のSEM像と写真。

(3) 半導体光触媒を用いた酸化反応場（光アノード）の検討

酸化反応側である半導体を用いた光触媒系について、これを電極化した光アノードを、集積化を見据えた手法で構築し、その活性を合成手法や表面修飾の観点から評価した。

水の酸化に活性であり 500 nm 程度までの可視光を利用できる BiVO_4 半導体光触媒について、種々の合成手法を比較した。この際、集積化において用いる金属裏面電極層を実際に用いた際の活性を評価した結果、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ の前駆体から液固相法にて合成した試料が最も高い性能を示した。また、光電気化学特性を向上すると報告されている Mo のドーピング (A. Iwase et al., *Chem. Lett.*, 2016, 45, 152-154.) は大きな効果をもたらさなかった。加えて、助触媒として CoO_x を担持した際には活性が大幅に向上することが見いだされた。実際の CO_2 還元反応の条件である炭酸電解質溶液中の評価においては、酸素生成のファラデー効率が 7 割程度であり、既報の参照から過酸化水素の生成が示唆された (K. Fuku et al., *Chem. Commun.*, 2016, 52, 5406-5409.)。これら結果から、集積化に向けた有望な光触媒系を見出した。

600 nm 程度までの可視光を吸収できる酸窒化物光触媒 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_2\text{N}$ についても検討を行った。酸素生成の助触媒である CoO_x , IrO_x を担持した際に高い光電流値が得られた。また一定電位、可視光照射下での酸素生成のファラデー効率はほぼ 100% であり、酸素生成の光触媒反応に活性であることが示された。一方で、 BiVO_4 と比較すると光電流は時間が経つにつれ低下していくことから、安定性には向上の余地があるとわかった。

(4) 還元反応場と酸化反応場を集積化した自立型光触媒系の構築

ここまで得た知見を基に、上述した還元側・酸化側の光触媒からなる反応場を、一つの電極上に複合化した系を開発し、自立駆動可能な複合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。

$\text{Ru}(\text{II})$ - $\text{Re}(\text{I})$ 二核錯体を CuGaO_2 上に固定化した還元側光触媒と、 $\text{CoO}_x/\text{BiVO}_4$ 半導体光触媒を、Au 裏面層を用いて一つの集積体として複合化を行った。この際、赤外分光分析によって、集積化後に Re 錯体のトリカルボニル構造が維持されていることを確認した。これを実際に、 CO_2 雰囲気下における光反応に適用し、 CO_2 還元の進行を検討した。エチレンジアミン四酢酸を添加した際に、これを還元剤として CO と H_2 の生成が確認された。この際の金属錯体ベースでの CO 生成の触媒回転数は 6 となり、触媒的に反応が進行していることが示された。また、還元剤の添加無しでも反応の進行が確認された。この際定量限界以下であったが微量の酸素生成が確認され、水を電子源とした反応の進行が示唆された。この複合集積体について、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が確認された。よって、異種光触媒の光触媒能が協働することによって系が駆動することが示された。一方で、光触媒活性は各反応場を電極として評価した際に比べ低いものとなった。これは、 BiVO_4 上で生じると想定される過酸化水素が還元側へ影響するなど、各反応場が近接することにより、互いの反応がもう一方の反応に影響を及ぼしている可能性がある。

以上結果より、外部からの電気的なインプットなしに光照射のみで人工光合成型反応に一定の活性を示す光触媒集積体の開発を達成した。これは、複雑な系設計を必要とする複合光触媒において、本研究におけるボトムアップ型のアプローチの有用性を示している。集積化によって得られた知見を各反応場設計にフィードバックし発展させれば、更なる高性能な系を実現できる可能性がある。

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 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Windle Christopher D., Kumagai Hiromu, Higashi Masanobu, Brisse Romain, Bold Sebastian, Jousset Bruno, Chavarot-Kerlidou Murielle, Maeda Kazuhiko, Abe Ryu, Ishitani Osamu, Artero Vincent	4. 巻 141
2. 論文標題 Earth-Abundant Molecular Z-Scheme Photoelectrochemical Cell for Overall Water-Splitting	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 9593 ~ 9602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b02521	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 該当する

1. 著者名 Kumagai Hiromu, Nishikawa Tetsuya, Koizumi Hiroki, Yatsu Taiki, Sahara Go, Yamazaki Yasuomi, Tamaki Yusuke, Ishitani Osamu	4. 巻 10
2. 論文標題 Electrocatalytic reduction of low concentration CO ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 1597 ~ 1606
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8sc04124e	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 Kamata Ryutarō, Kumagai Hiromu, Yamazaki Yasuomi, Higashi Masanobu, Abe Ryu, Ishitani Osamu	4. 巻 9
2. 論文標題 Durable photoelectrochemical CO ₂ reduction with water oxidation using a visible-light driven molecular photocathode	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 1517 ~ 1529
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ta07351b	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 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Hiromu Kumagai, Ryutarō Kamata, Yasuomi Yamazaki, Masanobu Higashi, Ryu Abe, Osamu Ishitani
2. 発表標題 Photoelectrochemical CO ₂ reduction by hybrid cells consisting of molecular and semiconductor photocatalysts
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 熊谷啓, 江波戸陽介, 石谷治
2. 発表標題 CO2還元を志向した金属錯体と半導体から成るハイブリッド光触媒シートの開発
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奥野和哉, 熊谷啓, 垣花真人, 加藤英樹
2. 発表標題 粒径制御のためのBiVO4の合成法の検討およびその光触媒活性評価
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hong Phong Duong, Makoto Kobayashi, Hiromu Kumagai, Akihide Iwase, Akihiko Kudo, Masato Kakihana, Hideki Kato
2. 発表標題 Improvement of activities of Z-scheme systems composed of SrTiO3:Rh and BiVO4 by deposition of two kinds of cocatalyst on SrTiO3:Rh
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高濱太一, 斎藤高雅, 熊谷啓, 垣花真人, 加藤英樹
2. 発表標題 La0.5Sr0.5Ta0.5Ti0.5O2N光触媒の高活性化に向けた合成法の検討
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青柳良輔, 熊谷啓, 垣花真人, 加藤英樹
2. 発表標題 ペロブスカイト型酸窒化物のZスキーム水分解系における酸素生成光触媒への応用
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiromu Kumagai, Osamu Ishitani
2. 発表標題 Enhanced CO2 Reduction by Interfacial Designing of Molecular Photocathode Modified with Metal Nanoparticles
3. 学会等名 3rd International Solar Fuels Conference (ISF-3)/International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (ICARP2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奥野和哉, 熊谷啓, 垣花真人, 加藤英樹
2. 発表標題 粒子の微細化によるBiVO4光触媒の高活性化
3. 学会等名 令和元年度公益社団法人セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊谷啓
2. 発表標題 半導体および金属錯体光触媒を組み合わせた光電気化学系の開発
3. 学会等名 電気化学会第87回大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 江波戸陽介, 熊谷啓, 石谷治
2. 発表標題 CuMII102 (M = Al, Cr, Ga) p型半導体を用いたCO2還元用分子光カソードの開発
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 熊谷啓, 青柳良輔, 高濱太一, 小林亮, 加藤英樹
2. 発表標題 La0.5Sr0.5Ta0.5Ti0.5O2Nを酸素生成光触媒として用いた種々のZスキーム水分解系の構築
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高濱太一, 熊谷啓, 加藤英樹
2. 発表標題 La0.5Sr0.5Ta0.5Ti0.5O2Nの光電気化学特性の向上を目指した合成法および表面修飾法の検討
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 KUTTASSERY Fazalurahman, 鎌田龍太郎, 熊谷啓, 石谷治
2. 発表標題 Artificial Z-Scheme Constructed with Poly Pyrrole assembled Molecular Photocathodes for CO2 reduction
3. 学会等名 第39回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森下直人, 熊谷啓, 加藤康作, 山方啓, 加藤英樹
2. 発表標題 酸窒化物光触媒のZスキーム水分解利用のための助触媒検討
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 江波戸陽介, 熊谷啓, 石谷治
2. 発表標題 超分子光触媒を電解重合によりCuGaO ₂ 半導体上へ固定化した色素増感型CO ₂ 還元分子光カソードの開発
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊谷啓
2. 発表標題 分子と半導体の光触媒能を活用した物質変換反応のための光電気化学系
3. 学会等名 電気化学会第88回大会(招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東北大学多元物質科学研究所新機能無機物質探索研究センターメンバー紹介 http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/cenim/html/field_imct_lab_members.html#p04</p>
--

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