

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15380

研究課題名（和文）ポリオキソメタレートを用いた電子伝達体とする高効率二段階励起型水分解系の構築

研究課題名（英文）Polyoxometalate as an Effective Shuttle Redox Mediator in Z-scheme Water Splitting

研究代表者

富田 修 (Tomita, Osamu)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：40801303

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）：半導体光触媒を用いる水の分解反応は、エネルギーキャリアとして期待される水素を太陽光を用いて水から直接製造できる可能性を有しており、光エネルギー変換技術の候補の1つとして盛んに研究がなされている。可視光を有効に利用できる系として二段階励起型水分解系が開発・報告されている。本課題では、本水分解系に用いるレドックス対に着目し、ポリオキソメタレートと呼ばれる材料を用いて、効率的な電荷移動を可能とするレドックス対を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エネルギー需要の増大と環境への配慮から、クリーンな再生可能エネルギーの開発が強く望まれており、次世代エネルギーキャリアの1つとして水素が注目されている。この中で、半導体光触媒を用いた太陽光エネルギーによる水分解が、新たな水素製造プロセスの1つとして注目されている。これまでに、可視光有効利用を可能とする二段階励起型水分解とよばれる反応系が開発されてきた。この系では、可逆なレドックス対を用いて、水素生成用と酸素生成用の2種類の光触媒間の電子伝達を行う。本課題ではレドックス対に着目し、レドックス対の基本物性が水分解効率に与える影響の解明を通じて、今後の高効率化への指針を得ることを目指したものである。

研究成果の概要（英文）：Photocatalytic water splitting using semiconductor particles is regarded as one of the promising technologies for clean and low-cost hydrogen production from water by utilizing abundant solar light energy, and thus has been studied extensively. A two-step water splitting system that consists of two different photocatalysts and a redox mediator that can assume an electron transfer between the two photocatalyst particles has been so far developed. In this study, we have focused on the redox mediator for the present water splitting system and developed a new polyoxometalate redox mediator that enables efficient charge transfer between two photocatalyst particles.

研究分野：光触媒化学，光電気化学

キーワード：水素生成 可視光水分解 電子伝達体 ポリオキソメタレート 遷移金属

1. 研究開始当初の背景

エネルギー需要の増大と環境への配慮から、クリーンな再生可能エネルギーの開発が強く望まれており、次世代エネルギーキャリアの1つとして水素が注目されている。このような中で、半導体光触媒を用いる水の分解反応($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$)は、エネルギーキャリアとして期待される水素を、太陽光を用いて水から直接製造できる可能性を有しており、光エネルギー変換技術の候補の1つとして盛んに研究がなされている。地球表面に降り注ぐ太陽光スペクトルのうち、紫外光が占める割合は僅かであるため、紫外光のみの利用では、太陽エネルギー変換効率は数%にとどまる。大部分を占める可視光領域の光エネルギーの有効利用によって、エネルギー変換効率が飛躍的に向上するため、本水分解系の将来に向けた実用化には、可視光の利用が不可欠となる。

これまでに、可視光を有効に利用できる系として、二段階励起型水分解と呼ばれる水分解系が開発・報告されており、有望な手法の1つとして幅広く研究がなされている。この系では、水素生成と酸素生成にそれぞれ異なる光触媒が用いられ、水溶液中に添加したレドックス対が両者間の電子伝達を担う。これまでに、ヨウ素系レドックス対(IO_3^-/I^-)や、鉄系レドックス対($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)を用いた可視光水分解が数多く報告されている。他に、コバルト錯体($\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}/\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$)、バナジウム系レドックス対($\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$)を用いた例などが報告されているが、水分解に適用可能なレドックス対の種類は極めて限定さ

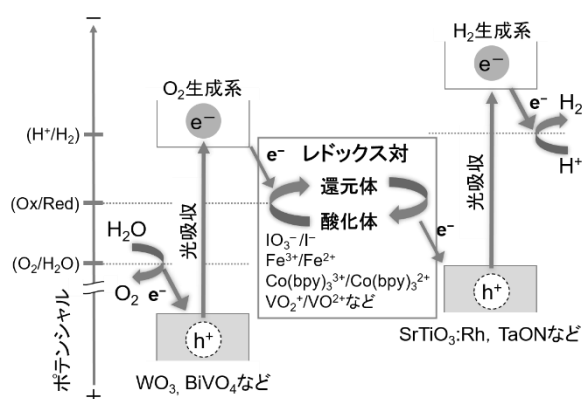


図1. Z-スキーム水分解

れている。レドックス対には、水溶液中で安定に酸化還元を繰り返しかつ、水の還元電位と酸化電位の間に酸化還元電位を有することが望まれる条件となる。しかし、これを満たすレドックス対(特にイオン種)はそもそも少ないことに加えて、仮に満たしていても、光励起キャリアによって不可逆的に光触媒表面に金属として析出し、レドックス対として機能しないものがほとんどであることが、適用可能なレドックス対の種類が極めて限定されてきた主たる要因である。このことから、本水分解系のレドックス対として適した性質そのものが明らかにされていないことおよび、様々なバンドポテンシャルを有する新規光触媒材料を開発・適用しても、レドックス対の種類が限定されるが故にその評価条件が制限されている状況にあると考えられる。これらのことから、新規な光触媒材料の開発のみならず、光化学的に安定かつ、適切な位置に酸化還元電位を有する新規レドックス対の開発が強く求められている。

このような背景のもと申請者らは、水分解用新規レドックス対として、ポリオキシメタレートと呼ばれる材料(オキソ酸が集合した分子性金属酸化物クラスター)に着目し、新規レドックス対の開発を行ってきた。ポリオキシメタレートの多くは、タングステンやモリブデンなどの前周期遷移金属により骨格が構成される、アニオン性の多核金属酸化物クラスターである。代表的な構造の1つであるKeggin型ポリオキシメタレートでは、タングステンやモリブデンが六つの酸素と八面体を形成し、四つの酸素と四面体を形成する元素を組み合わせることによって、四面体の周りに八面体が十二個集合した構造をとる。骨格を構成する元素の一つを変化させるのみで酸化還元特性、電荷、サイズなどの化学的、物理的性質を幅広く変化させることが可能である。申請者らはこれまでに、ポリオキシメタレートの骨格の一部に導入した遷移金属の価数変化をレドックス対とする新規二段階励起型水分解系を実証している。ただし、ポリオキシメタレートの構成元素の組み合わせの自由度を鑑みると、その種類が限定されているとともに、ポリオキシメタレートー固体光触媒粒子間の電荷移動に関する知見が不足している状況にあった。

2. 研究の目的

二段階励起型水分解系に適したレドックス対の物性の追跡・設計指針の確立および、新規レドックス対の合成・適用を行うことにより、従来の光触媒および新規光触媒の両方を含めて、本水分解系に適用可能な光触媒材料の飛躍的な拡張を目指すことを目的とした。

3. 研究の方法

ポリオキシメタレートは、一般式 $[\text{M}_x\text{O}_y]^{n-}$ と表記されるアニオン性の金属酸化物である。代表的な構造として、Keggin型($[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$)や、Dawson型($[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$)と呼ばれる構造などが挙げられる。これまでに申請者らが培ってきた知見を基に、本課題では、これまでに適用したことがなかった遷移金属を置換したKeggin型および、導入する遷移金属の数(光触媒反応中のレドックスに関わる部位)を変化させたポリオキシメタレートを合成・適用する。これらの材料を用いることにより、レドックス対として適切な物性を包括的に追跡し、ポリオキシメタレートー光触媒間

の効率的な電荷移動を可能とする新規ポリオキソメタレート材料の開発に関して知見を得る。また、価数変化を起こす遷移金属の周囲に、より大きな配位子を有する Dawson 型ポリオキソメタレートを適用した。Keggin 型と同様に Dawson 型にもまた、一部の欠損部位に多様な異種遷移金属を導入することが可能である。よって、骨格構造(例えば W)と導入遷移金属(例えば V)を固定して、Keggin 型と Dawson 型ポリオキソメタレートをを用いることにより、導入遷移金属周りの無機配位子サイズが異なる材料を準備・適用することが可能となり、電荷移動に関する有用な知見が得られる。これと同時に、構成元素の元素選択が増えることにより、新規レドックス対材料の飛躍的な拡張・展開も期待できる。

ポリオキソメタレート材料を用いたレドックス対を開発・拡張していくことは、上記の課題に対して、新規光触媒材料の水分解能の評価条件を上げ、新規光触媒材料の新たな探索と開発に繋がると考えられる。また、物性と活性の系統的な評価を遂行することによって、高効率な電子伝達を可能とするレドックス対の物性を明らかにすることを目指した。

4. 研究成果

これまでに水分解用レドックス対として適用したことがなかった各種の遷移金属置換型ポリオキソメタレートを新たに合成し、これらの酸素生成系における電子受容能あるいは、水素生成系における電子供与能をそれぞれ評価した。骨格にバナジウムを導入した Keggin 型ポリオキソメタレートが、比較的効率の良い電子受容体(酸素生成半反応)および、電子供与体(水素生成半反応)として機能することを見出した。バナジウムを導入したポリオキソメタレートは、本研究分野で広く用いられてきたヨウ素系レドックス対(IO_3^-/I^-)や、鉄系レドックス対($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)などの従来のレドックス対を適用する際の基本条件と比べると、レドックス対の濃度が極低濃度の領域であっても、効率的なレドックス対として機能し、量論的な気体生成が進行することを明らかにした。また、バナジウムを導入したポリオキソメタレートは、電気化学測定および吸収スペクトルの結果より、中性付近においてもその構造を維持することを明らかにした。これらの知見は、効率的な電荷移動を実現する新規レドックス対の開発に向けて、ポリオキソメタレートの構造と構成元素の選択および、固体光触媒とポリオキソメタレートレドックス対の間の電荷移動に関する重要な知見に繋がるといえる。

上記の結果を基に、レドックス対として適用するポリオキソメタレートの構造と構成元素に関する知見を拡げることを目的として、バナジウム置換数の異なる三種類の Keggin 型ポリオキソメタレートを合成し、置換数による物性の違いと光触媒反応の効率の関係を検討した。ケイ素(Si)を中心元素、タングステン(W)を構成元素、 $\text{V}^{5+/4+}$ を置換遷移金属とする、一置換型、二置換型、三置換型に着目し、これら三種のポリオキソメタレートの酸化体と還元体のそれぞれを合成した。ただし、三置換型に関してはこれまでに、レドックスフロー型燃料電池のレドックス媒体としての適用が報告されており、還元体が空気酸化されることが明らかにされている。空気存在下の酸化還元挙動や、光吸収スペクトルを一定時間ごとに評価することにより、反応条件下の構造(化学的)、安定性などの基本的な物性を検討したところ、一置換型および二置換型は、電気化学的に安定に酸化還元を繰り返す一方、三置換型は、その還元型が容易に空気酸化されることが確認された。したがって三置換型は、本水分解系において、電子受容能を評価することが困難であった。ただし、三置換型ポリオキソメタレートを水素生成半反応の電子供与体として適用したところ(酸素が生成しない反応系)、一置換型、二置換型を用いた場合よりも明らかに高い水素生成速度を示した。このことは、多置換化の有効性が強く示唆された結果といえる。

図3には、所定量の二置換型ポリオキソメタレートを溶解させた水溶液(0.05 M, 5 mmol)に、酸素生成系光触媒と水素生成系光触媒のそれぞれの粒子を懸濁させて可視光を照射した際の気体生成の経時変化を示す。可視光照射下、量論的な水素と酸素の生成(2:1)が定常的に進行した。例えば、25 h の光照射後までに生成し

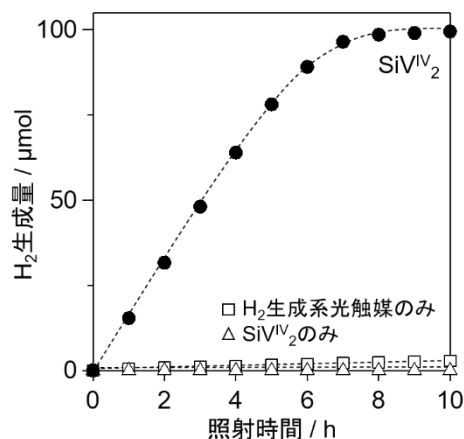


図2. V二置換型ポリオキソメタレートを電子供与体(1 mM, 100 μmol)とするH₂生成($\lambda > 400 \text{ nm}$)

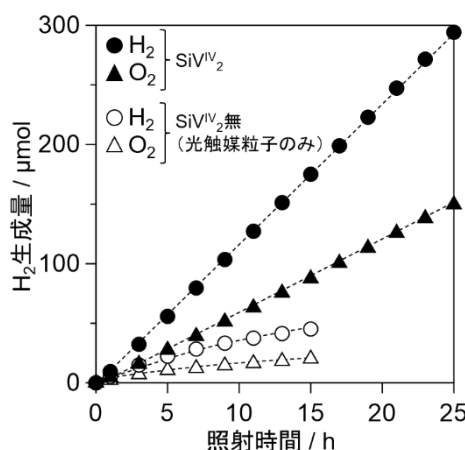


図3. V二置換型ポリオキソメタレート(0.05 M, 5 μmol)を電子伝達体とする可視光二段階励起型水分解($\lambda > 400 \text{ nm}$)

た O_2 量はおよそ $150 \mu\text{mol}$ であり、水溶液中への二置換型ポリオキシメタレート添加量が $5 \mu\text{mol}$ であることから、 $V^{5+/4+}$ の間の十分なレドックスサイクルを繰り返したといえ、二置換型ポリオキシメタレートが、新たなレドックス対として機能したといえる。ただし、従来より用いてきた酸化物光触媒材料を用いる限りでは、酸素生成系における酸化体の還元が遅く、類似条件下、一置換型と二置換型の電子伝達能の違いを評価できるには至らなかった。

また本申請課題では、ポリオキシメタレートの還元または酸化を促進する光触媒材料および、助触媒の検討を行った。各種の半導体光触媒、助触媒担持型光触媒を用いて酸素生成半反応を評価した結果、表面処理を施したビスマス系酸ハロゲン化物材料のいくつかは、ポリオキシメタレートを電子受容体とする酸素生成に極めて高い活性を示すことを明らかにした。従来より用いてきた可視光応答型酸化物材料と比較して、負側の伝導帯下端電位を有することおよび、逆反応（ポリオキシメタレート還元体の再酸化）が遅いことが、高い活性を示した要因と考えられる。さらに、水素生成系光触媒材料の拡張を図り、適切な表面修飾を施した酸窒化物光触媒を、ポリオキシメタレートを電子供与体とする水素生成半反応に用いたところ、従来の酸化物系光触媒を用いた場合よりも、水素生成速度が向上した。酸素生成系と水素生成系のうち、特に、酸素生成系に関する実験結果・成果は、様々な光触媒材料の適用という点において材料の拡張が図れたという意義のみならず、伝導帯下端電位が負側に位置する半導体材料を用いた高効率酸素生成を実証したことによって、適用できるポリオキシメタレートの材料が大幅に増加した点に大きな意義があり、本課題の目的の1つの達成に繋がる結果といえる。現状ではより詳細な条件検討を進めている状況にあるが、上記図3に示した二置換型ポリオキシメタレートを電子伝達体とする水分解においても、類似条件下、酸素生成系光触媒として表面処理を施したビスマス系酸ハロゲン化物材料を用いると、大幅に気体生成速度が増加することも実際に確認できている。これを手がかりとして、今後も半導体光触媒とポリオキシメタレートレドックス対の両方の側面から、精力的に高効率化を目指す予定である。

代表的な構造の1つである Dawson 型ポリオキシメタレートの適用に関して、現段階で一定の結果を得ているが、現段階では、系統的な評価ができていない状況にある。今後、慎重に検討を進め、二段階励起型水分解系に適したレドックス対の物性の追跡・設計指針の確立を進めていく予定である。

申請者が知る限り、ポリオキシメタレートを水分解用レドックス対とする可視光水分解を実証している研究グループは、申請者が所属するグループのみである。本申請課題における上記の成果は、従来のレドックス対を用いる限りでは叶わなかった、本水分解系に適したレドックス対の物性検証に向けて、有用な知見を与えるものといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Tomita Osamu, Naito Hiroki, Nakada Akinobu, Higashi Masanobu, Abe Ryu	4. 巻 6
2. 論文標題 Mono-transition-metal-substituted polyoxometalates as shuttle redox mediator for Z-scheme water splitting under visible light	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 664 ~ 673
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1SE01619A	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3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Osamu Tomita
2. 発表標題 Two-step Water Splitting by using Transition Metal-substituted Polyoxometalate as Shuttle Redox Mediator
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 立澤 研人, 富田 修, 鈴木 肇, 坂本 良太, 阿部 竜
2. 発表標題 複数の酸化還元部位を導入したW系ポリオキソメタレートを実用型二段階励起型光触媒水分解
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 立澤 研人, 富田 修, 鈴木 肇, 坂本 良太, 阿部 竜
2. 発表標題 遷移金属多置換型ポリオキソメタレートをレドックス対とする二段階励起型水分解
3. 学会等名 第128回触媒化学討論会
4. 発表年 2021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
---------	---------