

令和 6 年 5 月 8 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02042

研究課題名（和文）超低過電圧触媒開発を基盤とした高効率太陽光二酸化炭素固定システムの構築

研究課題名（英文）Development of efficient solar carbon dioxide fixation system based on low-overpotential catalysts

研究代表者

八木 政行 (Yagi, Masayuki)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：00282971

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：平面配位子を有する鉄錯体を用いて、水溶液中において低過電圧で高効率かつ高選択的に二酸化炭素を一酸化炭素に還元できる分子触媒電極を開発した。さらに、最近、Febpcが有機溶媒中で分圧0.01 atmの極めて低い二酸化炭素濃度条件でも高効率に一酸化炭素を生成することを見出した。これは、Febpc錯体の軸配位サイトが効果的に二酸化炭素を取り込む能力を有することを示す興味深い結果である。

一方、イミダゾール誘導体を配位子とした混合金属錯体を含む前駆体溶液から、電極基板に強固に密着する混合金属酸化物膜を合成する方法を見出した。本方法を用いて、高性能なCuBiO4光カソードを開発することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高効率太陽光二酸化炭素固定システムは、将来の再生可能エネルギーを利用した燃料製造技術の基盤となると期待される。将来、太陽光のみならず、洋上風力、地熱などのあらゆる再生可能エネルギーを利用した水素製造システムを中心としたカーボンニュートラル技術を確認することにより、現在の化石燃料をエネルギー源とする全ての産業に波及効果が期待できる。さらに、燃料供給のみでなく、水素を用いた化学製品合成などの様々な産業から、生活様式に至るまで大きな変革をもたらすと予想され、高効率太陽光二酸化炭素固定システムの開発による社会・経済的インパクトは計り知れない。

研究成果の概要（英文）：Using iron complexes with planar ligands, we have developed a molecular catalytic electrode capable of highly efficient and selective reduction of carbon dioxide to carbon monoxide in aqueous solution at low overvoltages. Furthermore, we have recently found that Febpc can efficiently produce carbon monoxide in organic solvents even under extremely low carbon dioxide concentration conditions of 1.9 mM (0.01 atm partial pressure). This is an interesting result indicating that the axial coordination site of the Febpc complex has the ability to effectively uptake carbon dioxide.

On the other hand, we have found a method for synthesizing mixed metal oxide films that adhere rigidly to electrode substrates from precursor solutions containing mixed metal complexes with imidazole derivatives as ligands. Using this method, we succeeded in developing a high-performance CuBiO4 photocathode.

研究分野：材料科学

キーワード：人工光合成 二酸化炭素還元光カソード 酸素発生光アノード 電極触媒 錯体触媒

1. 研究開始当初の背景

現代の我々の社会活動は、エネルギー供給から材料生産に至るまで、広範かつ深く化石燃料に依存しているため、二酸化炭素の排出は必然である。持続可能な未来社会を実現するためには、現在の社会活動を根底から変革し、化石燃料に依存しない脱炭素社会を構築する必要がある。脱炭素社会を構築するためには、再生可能エネルギーを利用したエネルギー供給システムを開発するだけでなく、材料生産のための炭素資源も獲得する必要がある。このような現況の中、太陽光エネルギーを用いて二酸化炭素を燃料化ならびに炭素資源化する太陽光二酸化炭素固定技術に大きな関心が寄せられているが、有効な技術の確立に至っていないのが現状である。

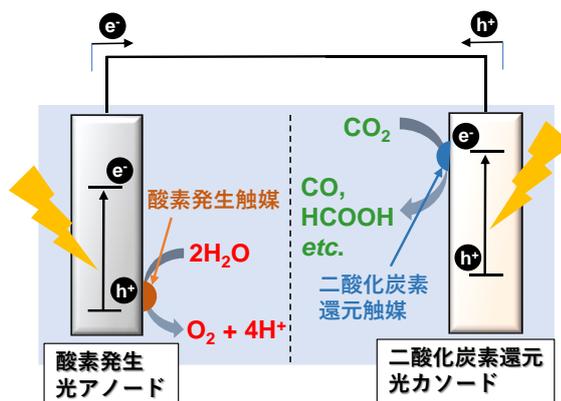


図 1 酸素発生光アノードと二酸化炭素還元光カソードを組み合わせた（光電気化学型）太陽光二酸化炭素固定システムの模式図。

2. 研究の目的

本研究では、これまでに申請者の酸素発生触媒および二酸化炭素還元触媒に関する研究成果（次項〈学術的独自性と創造性〉参照）を基盤として、以下の 1)~3)の研究項目に取り組み、太陽光二酸化炭素固定システムを構築して、世界最高効率の太陽光二酸化炭素還元を達成し、脱炭素社会の実現への足掛かりを得る。

- 1) 超低過電圧酸素発生触媒の機構解明と高効率光アノードの創製
- 2) 二酸化炭素還元分子触媒の合成と高効率光カソードの創製
- 3) 高効率太陽光二酸化炭素固定システムの構築

3. 研究の方法

1) 超低過電圧酸素発生触媒の機構解明と高効率光アノードの創製

1-1) 超低過電圧酸素発生触媒の機構解明：前駆体濃度、温度、雰囲気等の条件を変えて、様々な硫化ニッケル／窒化炭素複合触媒を合成し、透過型電子顕微鏡（TEM）観察、X線吸収分光（XANES, EXAFS）および X 線光電子分光（XPS）測定を行い、複合触媒のナノ構造および電子状態を明らかにする。触媒の活性評価と合わせて、超低過電圧酸素発生の発現機構を明らかにし、高活性酸素発生触媒の開発指針を示す。硫化ニッケル／窒化炭素複合触媒の予備的な TEM 観察では、窒化炭素化合物に包含された硫化ニッケルワイヤー芯構造が示された。（図 4, *Nature* 投稿準備中）これより、窒化炭素化合物による硫化ニッケルワイヤーの包含構造が超低過電圧酸素発生の鍵であると推定した。これを実証すると共に、窒化炭素化合物の単分子層で硫化ニッケルワイヤー表面を緻密に被覆し

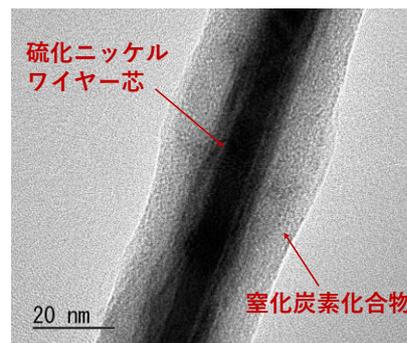


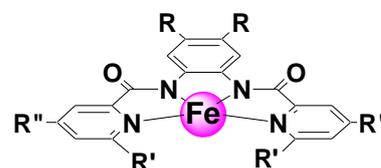
図 4 硫化ニッケル／窒化炭素複合触媒の TEM 観察イメージ

た新規硫化ニッケル／窒化炭素複合触媒の合成に挑戦する。

1-2) 高効率酸素発生光アノードの創製：上記 1-1)項で合成した硫化ニッケル／窒化炭素複合触媒を可視域 n-型半導体表面に担持する。可視域 n-型半導体として、 WO_3 、 Fe_2O_3 、および BiVO_4 を用いる。当研究室では、世界最高水準の WO_3 電極の作製に既に成功し、(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 12606; *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7, 17896.) 研究の準備は整っている。半導体表面での電荷移動および酸素発生反応効率に及ぼす触媒担持の効果を明らかにして、高効率酸素発生光アノードを創製すると共に、光酸素発生界面を理解する。

2) 高活性な二酸化炭素還元分子触媒の合成と高効率光カソードの創製

2-1) 高活性な二酸化炭素還元分子触媒の合成：Febpc 錯体は、二酸化炭素還元 (CR) に効果的な軸配位サイトを提供するため、高活性な CR 触媒として働く。しかし、平面配位子にクロロ基を導入していない類似錯体 Febpb (図 5 参照) は、同条件で CR 触媒活性を示さない。これは、平面配位子の電子状態により、軸配位サイトの CR 触媒活性を制御できることを示す結果である。本研究では、平面型鉄錯体 (図 5) の R、R'および R''位に、様々な置換基を導入した Febpc 誘導体を合成して、鉄錯体の CR 触媒活性を化学チューニングすることにより、高活性な CR 触媒を合成する。



Febpb : R = H, R' = H, R'' = H
Febpc : R = Cl, R' = H, R'' = H

図 5 平面型鉄錯体の構造

2-2) 高効率二酸化炭素還元光カソードの創製：上記 2-1)項で合成した種々の Febpc 誘導体を可視域 p-型半導体表面に担持する。可視域 p-型半導体として、 CuO 、 CuBiO_4 、の金属酸化物、および CuInS_2 の金属硫化物を用いる。当研究室では、これらの p-型半導体電極を作製に既に着手し、研究の準備は整っている。

Febpc 誘導体の半導体表面への効果的な担持法として、本錯体の平面構造と中心金属への軸配位に着目した。金属酸化物表面に存在する OH 基、および金属硫化物表面に存在する SH 基は、それぞれルイス塩基として機能する。これらの表面官能基の中心金属への配位結合を介して Febpc 誘導体を固定化させる担持法を提案する。(図 6) 本担持法では、錯体が凝集せずに安定に単分子触媒層が形成されるだけでなく、従来の方法で合成が煩雑であったリンカーの導入が不要になる利点がある。さらに、錯体の中心金属に電極官能基が直接配位するため、電極／分子触媒層界面の抵抗が低減され、効果的な電子移動が期待できる。

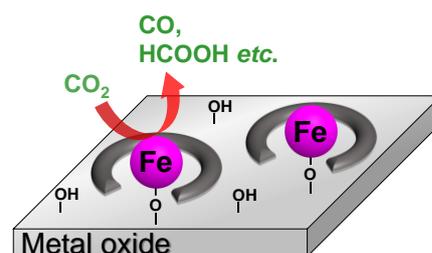


図 6 金属酸化物表面 OH 基の軸配位を利用した Febpc 誘導体の固定化のイメージ図

3) 高効率太陽光二酸化炭素固定システムの構築

上記 1)および 2)項でそれぞれ創製した酸素発生光アノードと二酸化還元光カソードを組み合わせて、太陽光二酸化炭素固定システムを構築する。(図 1 参照) 光アノードおよび光カソードの最適条件を検討し、世界最高の二酸化炭素還元変換効率 (5%) を狙う。

4. 研究成果

1-1) 超低過電圧酸素発生触媒の機構解明

異なる焼成温度で硫化ニッケル/窒化炭素複合触媒を合成し、そのナノ構造を走査電子顕微鏡 (SEM) により観察した結果、極めて狭い焼成温度範囲において硫化ニッケルのワイヤー構造 (図 2) が形成されることを見出した。加えて、そのワイヤー構造を有する触媒のみが、極めて低い過電圧で酸素発生反応を効果的に促進することを明らかにした。

1-2) 高効率酸素発生光アノードの創製

① リン酸コバルト (CoPi) 助触媒修飾 Fe₂O₃ 光アノードの開発

申請者が独自に開発した合成手法を用いて作製した高耐久性 Fe₂O₃ 光アノード (*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 39282.) の表面に CoPi 助触媒を電着することにより、酸素発生触媒性能が著しく向上することを見出した。さらに、CoPi 助触媒層と Fe₂O₃ 層 (n-型) との界面に p-n 接合が形成されていることを世界に先駆けて発見した。詳細な光電気化学的インピーダンス測定から、触媒性能の向上は、CoPi 助触媒による表面触媒反応の促進のみならず、p-n 接合の形成による効率的な電荷移動に起因することを明らかにした (*Sustainable Energy Fuels.*, **2023**, 7, 2910.)。

② WO₃ 光アノードのナノ構造制御

WO₃ 前駆体を調製する際の温度を変化させることにより、WO₃ 光アノードのナノ構造を精密に制御できることを見出した。前駆体を 20 °C で調製した際には多結晶性ナノワイヤー型 WO₃ が、45 °C では単結晶六角柱型 WO₃ が得られた。六角柱型は WO₃ の触媒活性の優れた(002)面の割合が高く、粒界や欠陥が少ないことから電荷の再結合が抑えられるため、ナノワイヤー型よりも優れた酸素発生触媒性能を示すことを明らかにした。 (*ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2023**, 15, 20885.)

Temperature-controlled transformation of WO₃ photoanode

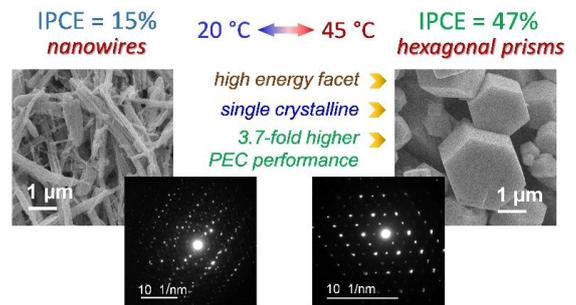


図 5 WO₃ 光アノードのナノ構造と触媒性能の比較

2-1) 高活性な二酸化炭素還元分子触媒の合成

Febpc (図 3) が DMF 有機溶媒中で 1.9 mM (0.01 atm CO₂ 分圧) の低 CO₂ 濃度でも高効率に CO₂ を還元し、CO を生成することを見出した。これは、Febpc が、効果的に CO₂ を Febpc の軸位に取り込む能力を有することを示す、興味深い結果である。さらに、Febpc の類縁体である Fefbpc (図 3) を触媒、水とフェノールを H⁺源とした CO₂ 飽和 DMF 溶液の電解実験において、CO と H₂ に加えて微量の CH₄ の発生することを見出した。

2-2) 高効率二酸化炭素還元光カソードの創製

CuBiO₄ は可視光応答性の p 型半導体であり、その伝導帯準位は CO₂ 還元反応の理論電位よりも負側に位置するため、有望な CO₂ 還元光カソードとして期待されている。申請者は、金属錯体前駆体を用いた新規合成法を用いて、均一かつ強固な CuBiO₄ 膜を透明導電性基板

上に作製することに成功した。CO₂還元光カソードへの応用の前段階として、酸素還元光カソード性能を評価した。可視光照射下におけるクロノアンペロメトリー測定（印可電圧 0.41 V vs. RHE）では、24 時間に渡り -0.3 mA cm⁻² の安定した酸素還元触媒電流が観測された。（*J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12, 2129.）

現在、CuBiO₄ 表面に存在する OH 基の平面型 Fe 錯体（図 3）アキシナル位への配位結合を利用した CO₂還元錯体触媒の表面修飾を進めている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chandra Debraj, Katsuki Tomohiro, Tanahashi Yuki, Togashi Takanari, Tsubonouchi Yuta, Hoshino Norihisa, Zahran Zaki N., Yagi Masayuki	4. 巻 15
2. 論文標題 Temperature-Controlled Transformation of WO ₃ Nanowires into Active Facets-Exposed Hexagonal Prisms toward Efficient Visible-Light-Driven Water Oxidation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 20885 ~ 20896
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.2c22483	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 Katsuki Tomohiro, Zahran Zaki N., Tsubonouchi Yuta, Chandra Debraj, Hoshino Norihisa, Yagi Masayuki	4. 巻 7
2. 論文標題 p-n junction formation between CoPi and -Fe ₂ O ₃ layers enhanced photo-charge separation and catalytic efficiencies for efficient visible-light-driven water oxidation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 2910 ~ 2922
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3SE00346A	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 Tsubonouchi Yuta, Inaba Keisuke, Hoshino Norihisa, Hirahara Masanari, Chandra Debraj, Zahran Zaki N., Yagi Masayuki	4. 巻 62
2. 論文標題 Configurational Nonselective Aquation of a Mononuclear Ru(II) Chloro Complex to Aquo Complex Isomers with Distinctive Aspects in Photoisomerization, Redox, and Catalytic Water Oxidation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 17654 ~ 17667
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.3c02147	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 Zahran Zaki N., Mohamed Eman A., Katsuki Tomohiro, Tsubonouchi Yuta, Chandra Debraj, Hoshino Norihisa, Yagi Masayuki	4. 巻 51
2. 論文標題 Mechanistic insight into efficient electrocatalysis for hydrogen evolution by a platinum film prepared on an FT0 electrode using a mixed metal-imidazole casting method	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 1544 ~ 1555
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2023.08.001	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 Sekine Ryohei, Sato Tetsuya, Zahran Zaki N., Tsubonouchi Yuta, Chandra Debraj, Hoshino Norihisa, Yagi Masayuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Visible-light-driven oxygen reduction by an anisotropically crystallized CuBi ₂ photocathode fabricated using a mixed metal-imidazole casting	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2129 ~ 2139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3TA05260E	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 Zahran Zaki N., Tsubonouchi Yuta, Chandra Debraj, Kanazawa Tomoki, Nozawa Shunsuke, Mohamed Eman A., Hoshino Norihisa, Yagi Masayuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Extremely efficient and stable hydrogen evolution by a Pt/NiO composite film deposited on a nickel foam using a mixed metal-imidazole casting method	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7094 ~ 7106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3TA06815C	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

〔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 成田 知帆、坪ノ内 優太、星野 哲久、Debraj Chandra, Zaki Zahran、八木 政行
2. 発表標題 平面型N4配位子を有する卑金属単核錯体による高効率電気触媒化学的CO ₂ ;還元反応
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 Z. N. Zahran, Y. Miseki, Y. Tsubonouchi, K. Makita, T. Sugaya, K. Sayama, M. Yagi
2. 発表標題 Efficient green hydrogen production by a customized double-junction GaAs photovoltaic device and a water splitting electrolyzer
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry (ICP2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 M. Yagi
2. 発表標題 Highly Efficient Water Splitting by an Electrolyzer Fabricated via Mixed Metal Imidazole-Complexes
3. 学会等名 13th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (13JCSMCC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Z. N. Zahran, Y. Tsubonouchi D. Chandra, N. Hoshino, M. Yagi
2. 発表標題 Highly Efficient Water Splitting by an Electrolyzer Fabricated via Mixed Metal Imidazole-Complexes
3. 学会等名 The 9th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC9) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 M. Yagi
2. 発表標題 Highly Efficient Water Splitting by an Electrolyzer Fabricated via Mixed Metal Imidazole-Complexes
3. 学会等名 North America-Greece-Cyprus Conference on Paramagnetic Materials (NAGS 2024) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計4件

1. 著者名 Nurdan Demirci Sankir and Mehmet Sankir	4. 発行年 2023年
2. 出版社 John Wiley & Sons Inc.	5. 総ページ数 416
3. 書名 Solar Fuels, Advances in solar cell materials and storage	

1. 著者名 森田 敬愛	4. 発行年 2023年
2. 出版社 シーエムシー・リサーチ	5. 総ページ数 245
3. 書名 水電解による水素製造技術 ~ 各種水電解法の基本・最新技術と世界の水素政策動向	

1. 著者名 関根泰	4. 発行年 2023年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 225
3. 書名 メタネーションとグリーン水素の最新動向	

1. 著者名 市川貴之	4. 発行年 2024年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス出版	5. 総ページ数 382
3. 書名 水素利用技術集成 - 炭素循環社会に向けた製造・貯蔵・利用の最前線	

〔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
研究協力者	坪ノ内 優太 (Tubonouchi Yuta)	新潟大学・自然科学系・特任助教 (13101)	
研究協力者	チャンドラ デブラジ (Chandra Debraj)	新潟大学・自然科学系・特任准教授 (13101)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	ザハラン ザキ (Zahran Zaki)	新潟大学・自然科学系・外国人客員研究員 (13101)	
研究協力者	星野 哲久 (Hoshino Norihisa)	新潟大学・自然科学系・特任准教授 (13101)	

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