

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 12 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750057

研究課題名（和文）多重機能を備えた第二世代型光水素発生デバイスの創製

研究課題名（英文）Development of the second-generation photo-hydrogen-evolving molecular devices equipped with multiple functions

研究代表者

小澤 弘宜 (OZAWA HIRONOBU)

東京理科大学・工学部工業化学科・助教

研究者番号：30572804

研究成果の概要（和文）：本研究では太陽光による水からの水素ガス生成反応の効率的な駆動を目指し、新規光増感分子の合成とこれを用いた高性能 TiO<sub>2</sub> 光電極の作製を行った。天然色素を配位子として有する新規光増感分子や、TiO<sub>2</sub> へのアンカー基としてオルトジカルボキシフェニル基を有する新規光増感分子の開発、及び光増感分子の TiO<sub>2</sub> 電極への吸着特性を明らかにすることに成功した。本成果は、今後の高性能光水素生成デバイスの開発に向けて非常に有意義な知見となるものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, several novel photosensitizers have been synthesized, and TiO<sub>2</sub> photoelectrodes sensitized by these novel sensitizers have been prepared to achieve an efficient solar-water-splitting system. Novel ruthenium photosensitizers having a natural dye as a ligand, or having an ortho-dicarboxyphenyl group as an anchoring unit have been successfully synthesized. In addition, the adsorption behavior of these photosensitizers for the TiO<sub>2</sub> surface has been investigated in detail, and the optimized conditions to prepare efficient dye-sensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrodes have been decided.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学、無機化学

キーワード：金属錯体、光触媒反応、水素、太陽光エネルギー変換

## 1. 研究開始当初の背景

水素ガスはクリーンなエネルギーとして注目され、その製造に関する研究が盛んに行

われてきた。特に、太陽光をエネルギー源として水から水素ガスを製造する方法は究極のクリーンエネルギー製造法であると言える。研究代表者らは、金属錯体を基盤とした

均一系触媒反応システムにおいて、水からの光化学的水素生成反応に関する研究を展開してきた。これらの研究では、トリスピリジンルテニウム型錯体を光増感分子とし、各種白金錯体を水素生成触媒として用いており、反応系内に複数種の化学種が共存する多成分での触媒反応に関する研究であった。

一方、研究代表者らは単一分子内に光増感分子と水素生成触媒分子を併せ持つ「単一分子光水素発生デバイス」の開発を目指した研究も行ってきた。このような光増感サイトと水素生成サイトを持ち合わせた光分子デバイスでは、上述の多成分系触媒反応システムの機能を単一分子内に集約することにより、より高い触媒機能、及び分子構造による触媒活性の制御が可能になると期待できる。研究代表者らはこのような光水素発生デバイスの開発に世界で初めて成功し、その触媒機能の向上と反応メカニズムの解明に関する研究を展開してきた。これらと類似の研究は海外の幾つかのグループで精力的に行われており、研究代表者らの論文発表の後に、多くの後続研究が発表されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、第一例目の光水素発生デバイスの触媒機能の飛躍的な向上を目的とし、それまでに報告されてきた光水素発生デバイスとは分子構造の異なる“第二世代型”の光水素発生デバイスの開発を目的とした。これまでに報告されてきた光水素発生デバイスは、光増感分子と水素生成触媒分子を単に連結しただけの構造であり、光増感機能と水素生成触媒機能の2つの機能だけを有している。このような構造の光分子デバイスでは、水素生成反応に通じる光誘起分子内電子移動の効率が十分に高いとは考えられない。そのため、この電子移動反応の効率を向上させることが光触媒機能の向上に直結すると考えられる。そこで従来型の光水素発生デバイスに電子伝達機能、および電子貯蔵機能を付与することにより光誘起分子内電子移動の効率を改善し、それによる光触媒機能の飛躍的な向上を本研究の目的とした。具体的には、電子伝達剤として著名なメチルピオローゲン誘導体を分子内に導入することにより、光増感機能、電子伝達（貯蔵）機能、及び水素生成触媒機能という複数の機能を持ち合わせた、第二世代型光水素発生デバイスの開発と、その光触媒機能の評価を本研究の目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では太陽光による触媒反応の駆動を狙い、効率良く太陽光を利用するために（1）新規光増感分子の合成と、これを用いた（2）高性能  $\text{TiO}_2$  光電極の作製を行った。（1）では、①可視光領域に強い吸収帯を有する天然色素を配位子として有する新規ルテニウム錯体の合成、及び② $\text{TiO}_2$  への強い吸着力を示す新規ルテニウム錯体の合成を行った。一方、（2）では、上記の光増感分子の  $\text{TiO}_2$  薄膜への吸着挙動について詳細な検討し、最適な吸着条件の探索を行った。

## 4. 研究成果

（1）①天然色素を配位子として有する新規ルテニウム錯体の合成

申請者らの研究グループでは、光増感分子としてアセチルアセトン誘導体を配位子として有するルテニウム錯体の合成と、その機能評価を行ってきた。本検討では、アセチルアセトン骨格を有し、かつ可視光領域に強い吸収帯を有する天然色素（ビスデメトキシクルクミン、図1）を配位子として持つ2種類の新規ルテニウム錯体の合成を行った。

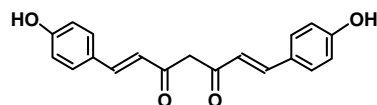


図1 ビスデメトキシクルクミンの構造

これらの錯体は、天然色素であるビスデメトキシクルクミンを配位子として有するルテニウム錯体として初めての例である。これらの錯体は、いずれも 400 nm 付近に上記の配位子由来の極めて強い吸収帯を持つことが分かった。しかし、この強い吸収は目的とする光電変換効率の向上にはほとんど寄与しないことが明らかとなった。

（1）②オルトジカルボキシフェニル基をアンカー基として有する新規ルテニウム錯体の合成

光増感分子の  $\text{TiO}_2$  光電極からの脱離は、水素生成システムの機能低下を導くため、高い吸着力を有する光増感分子の開発は非常に重要な課題である。本検討では、従来のカルボキシ基よりも  $\text{TiO}_2$  に対する高い吸着力を示すと示唆されているオルトジカルボキシフェニル基をアンカー基として有する新規ルテニウム錯体の合成を行った。

オルトジカルボキシフェニル基を有する新規ルテニウム錯体は、従来の光増感分子と比べてTiO<sub>2</sub>への吸着速度が非常に大きく、また飽和吸着量も約2倍に増加した。さらに、この新規ルテニウム錯体は、従来の光増感分子がTiO<sub>2</sub>から瞬時に脱離するような条件下でも容易に脱離せず、数日後も一部の分子がTiO<sub>2</sub>に吸着したままであった。これらの結果は、オルトジカルボキシフェニル基がアンカー基として極めて有用であることを示している。

光電変換機能の向上を狙った光増感分子の開発は国内外で精力的に行われており、また、光増感分子のTiO<sub>2</sub>からの脱離を抑制する試みに関する研究も多数の報告例がある。一方、光増感分子のアンカー基の構造を変化させることにより、TiO<sub>2</sub>への吸着力向上を狙った研究は非常に少ない。さらに、本検討で合成した新規錯体は、オルトジカルボキシフェニル基をアンカー基として有する初めてのルテニウム錯体である。以上の観点より、本成果は今後の高性能色素増感分子の開発において極めて有用な知見となると考えられる。

## (2) 高性能TiO<sub>2</sub>光電極の作製

光増感分子を化学吸着させたTiO<sub>2</sub>光電極の光捕集機能は、光増感分子自身の光吸収特性だけでなく、その吸着量や吸着形態、及びTiO<sub>2</sub>薄膜の厚さ等により大きく変化する。すなわち、光増感分子の性能を最大限に引き出すためにはTiO<sub>2</sub>光電極の作製方法が重要となる。一方、光増感分子をTiO<sub>2</sub>に吸着させる際に用いる溶媒の種類やTiO<sub>2</sub>電極の浸漬時間は、TiO<sub>2</sub>光電極の光捕集機能に大きな影響を及ぼすことが経験的に知られているが、その詳細に関する研究はほぼ皆無であった。本検討では、各種吸着溶媒を用いた際のTiO<sub>2</sub>光電極の光捕集機能の変化を系統的に調査し、最適な吸着条件を決定した。また、特定の吸着溶媒において光捕集機能が大きく低下する理由を明らかにする事にも成功した。

各種吸着溶媒を用いた際のTiO<sub>2</sub>光電極の光捕集機能の変化を検討したところ、光電変換効率は吸着溶媒の比誘電率に大きく影響することが分かった(図2)。また、比誘電率が20前後の吸着溶媒(1-プロパノールや2-プロパノールなど)を用いた際に、TiO<sub>2</sub>光電極の光捕集機能が最大となることも明らかとなった。

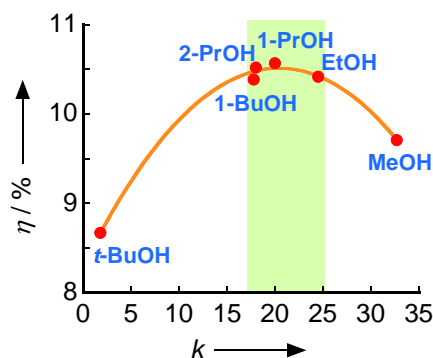


図2 吸着溶媒の比誘電率と光電変換効率の関係

2種類の混合溶媒を用いた検討においても、同様の結果が得られたことから、TiO<sub>2</sub>光電極の光捕集機能は吸着溶媒の比誘電率に大きく依存し、その値が20程度の溶媒を用いると光捕集機能が最大となることが明らかとなった。

次に、高い光電変換効率が得られた1-プロパノールや1-ブタノールを用いた場合と、光電変換効率が低かったメタノールを用いた場合では、どのような違いがあるのかを明らかにするため、光増感分子のTiO<sub>2</sub>への吸着速度や吸着形態を調べた。その結果、メタノールを用いた場合は光増感分子の吸着速度が1-プロパノールや1-ブタノールを用いた場合と比べて非常に大きい事が明らかとなった(図3)。

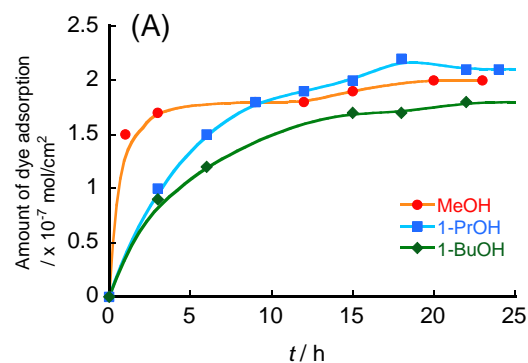


図3 各種吸着溶媒を用いた時の光増感分子の吸着速度

一方、TiO<sub>2</sub>電極の浸漬時間を変えることにより光増感分子の吸着量を同程度に調節したTiO<sub>2</sub>光電極を作製し、その光電変換効率を調べたところ、メタノールを吸着溶媒として用いた場合はやはり光電変換効率が低いことが分かった。以上の結果は、メタノールを吸着溶媒として用いた場合、吸着速度が大きいために光増感分子がTiO<sub>2</sub>表面上に均一に吸着せず、その結果、光増感分子一分子当

りの光電変換効率が低いということを示唆していると考えられる。一般に、TiO<sub>2</sub>表面上での光増感分子同士の会合体形成は、単位分子当たり光電変換効率を低下させることが知られている。メタノールを吸着溶媒として用いた場合の大きな吸着速度が、TiO<sub>2</sub>表面上での光増感分子同士の会合体形成を促進してしまい、光電変換効率が低下してしまったと考えられる。本成果は、今後の高性能 TiO<sub>2</sub> 光電極の作製において極めて有用な知見となると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

① Hironobu Ozawa, Masayuki Kobayashi, Bijitha Balan, Shigeyuki Masaoka, and Ken Sakai, Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Catalysts Consisting of Polypyridyl Ruthenium(II) Photosensitizers and Platinum(II) Catalysts: Insights into the Reaction Mechanism, Chem. Asian J., 査読有, 2010, 5, 1860-1869. DOI: 10.1002/asia.201000083

② Hironobu Ozawa, Takami Hino, Hideki Ohtsu, Tohru Wada and Koji Tanaka, A New Type of Electrochemical Oxidation of Alcohols Mediated with a Ruthenium-Dioxolene-Ammine Complex in Neutral Water, Inorg. Chim. Acta, 査読有, 2011, 366, 298-302. DOI: 10.1016/j.ica.2010.11.013

③ Hironobu Ozawa and Ken Sakai, Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Devices Driving Visible-Light-Induced Water Reduction into Molecular Hydrogen: Structure-Activity Relationship and Reaction Mechanism, Chem. Commun., 査読有, 2011, 47, 2227-2242. (Feature Article) DOI:10.1039/C0CC04708B

④ Hironobu Ozawa, Hiroki Kawaguchi, Yu Okuyama and Hironori Arakawa, Synthesis and Characterization of a Novel Ruthenium Complex Bearing A Curcumin Derivative Ligand and Its Application to Dye-Sensitized Solar Cells, Chem. Lett., 査読有, 2011, 40, 658-660. DOI:10.1246/cl.2011.658

⑤ Hironobu Ozawa, Megumi Awa, Takahiko Ono and Hironori Arakawa, Effects of Dye Adsorption Solvent on the Performances of the Dye-Sensitized Solar Cells Based on Black Dye, Chem. Asian J., 査読有, 2012,

7, 156-162. DOI:10.1002/asia.201100484

⑥ Hironobu Ozawa, Hiroki Kawaguchi, Yu Okuyama and Hironori Arakawa, Characterization of Photovoltaic Performance of the Dye-Sensitized Solar Cell with a Novel Ruthenium Complex Having a Bisdemethoxycurcumin as a Ligand, Ambio, 査読有, 2012, 41, 149-150. DOI: 10.1007/s13280-012-0278-1

⑦ Hironobu Ozawa, Ryosuke Shimizu and Hironori Arakawa, Significant Improvement of the Conversion Efficiency of Black-Dye-Based Dye-Sensitized Solar Cells by Cosensitization with Organic Dye, RSC Adv., 査読有, 2012, 2, 3198-3200. DOI: 10.1039/C2RA01257J

⑧ Hironobu Ozawa, Yu Okuyama and Hironori Arakawa, Effective Enhancement of the Performance of Black-Dye-Based Dye-Sensitized Solar Cells by Metal-Oxide Surface Modification of TiO<sub>2</sub> Photoelectrode, Dalton Trans., 査読有, 2012, 41, 5137-5139. DOI: 10.1039/C2DT12275H

[学会発表] (計 5 件)

① Hironobu Ozawa, Hiroki Kawaguchi, and Hironori Arakawa, "Syntheses and characterization of novel ruthenium complexes bearing a curcumin derivative ligand and those applications to the dye-sensitized solar cells", JSPS-RSAS Joint Conference "Capturing the sun", May 30, 2011, Stockholm.

② 小澤弘宜、阿波 愛、荒川裕則、ルテニウム錯体色素の吸着制御による色素増感太陽電池の性能変化、第 61 回錯体化学討論会、1Fa-19、2011、9 月 17 日 (岡山理科大学)

③ Hironobu Ozawa, Hiroki Kawaguchi, Yu Okuyama, and Hironori Arakawa, "Synthesis of a Novel Ruthenium Complex Bearing a Bisdemethoxycurcumin as a ligand and Its Application to Dye-sensitized Solar Cells", The 6th Aceanian Conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cells, 013, Oct. 18, 2011, Beppu.

④ Hironobu Ozawa, Shohei Oura, Yu Okuyama, Kazutaka Mita, Hironori Arakawa, "Syntheses of Novel Ruthenium Complexes Bearing an Ortho-Dicarboxy-Functionalized Terpyridine Derivative Ligands and Their Applications to the Dye-Sensitized Solar Cells", PVSEC-21, 2D-5P-03, Nov. 29, 2011, Fukuoka.

⑤ 小澤弘宜、大浦昇平、清水亮祐、山下智史、荒川裕則、オルトジカルボキシフェニル

基をアンカー基として有する新規ルテニウム錯体を用いた色素増感太陽電池、電気化学会第79回大会、3004、2012、3月31日（アクトシティ浜松）

〔図書〕（計1件）

① 小澤弘宜、酒井 健、水からの水素生成機能を有する単一分子光水素発生デバイスの開発、CSJ カレントレビュー02 人工光合成と有機系太陽電池、化学同人、p.88-95、(2010)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小澤 弘宜 (OZAWA HIRONOBU)  
東京理科大学・工学部工業化学科・助教  
研究者番号：30572804