

令和 6 年 5 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14715

研究課題名（和文）金属錯体の電気化学的重合を用いた位置選択的半導体表面修飾による高性能光触媒の創製

研究課題名（英文）A new preparation method for efficient metal-complex/semiconductor hybrid photocatalysts using electrochemical polymerization reactions

研究代表者

山崎 康臣 (Yamazaki, Yasuomi)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：90784075

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：半導体光触媒と金属錯体光触媒を複合化したハイブリッド型光触媒は、メタノールやアミン等を電子源として光触媒的且つ選択的に二酸化炭素還元反応を駆動できる光触媒として注目されている。本研究では、ハイブリッド型光触媒の高効率化・高耐久化を可能にする新しい複合化手法の開発を行った。半導体粉末由来の励起電子を用いて還元的重合反応を光化学的に駆動させることで、半導体粉末上に金属錯体をポリマー状に担持させる新しい担持手法を確立し、吸着量・吸着耐久性に加えて光触媒活性も従来系を大きく上回ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二種類の光触媒を複合化したハイブリッド型光触媒は、潜在的に高い酸化力と還元力を同時に発現できる光触媒であり、弱い還元剤、理想的には水を電子源として二酸化炭素を有用な化合物へ変換できる光触媒としての活用が期待される。しかし、アンカー配位子のみを用いた従来の錯体担持手法では錯体が半導体表面から脱離しやすいという重大な課題を抱えていた。半導体上にポリマー化した錯体を担持できる本研究の担持手法は、従来法の耐久性に関する課題の解決法を提案するものである。本手法は、複数の半導体-錯体の組み合わせに適用でき、今後様々なハイブリッド型光触媒の調製に応用することで優れた光触媒群を創製できる可能性が高い。

研究成果の概要（英文）：Hybrid photocatalysts prepared by the adsorption of metal complexes on semiconductors are among notable photocatalysts for selective CO<sub>2</sub> reduction. In this study, we demonstrate the reductive polymerization of vinyl groups in metal complexes triggered by excited electrons on semiconductors as a new immobilization method. This approach significantly enhanced the adsorption amount and durability, thus increasing the photocatalytic performance.

研究分野：錯体化学

キーワード：二酸化炭素還元 光触媒反応 複合型光触媒 重合反応

### 1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーの筆頭である太陽光エネルギーを用いたCO<sub>2</sub>の還元反応、いわゆる「人工光合成」は、持続可能な社会の構築に向けた次世代の科学技術の候補として注目されている。CO<sub>2</sub>還元反応における電子源は、水などの地球上に豊富に存在する分子であることが望ましい。しかし、反応のエネルギー源である「太陽光」の大部分は可視光であり、光子1つあたりのエネルギーが比較的小さいため、水の酸化反応とCO<sub>2</sub>の還元反応を同時に駆動するためのエネルギーを1度の光励起で獲得することは難しい。そこで天然の光合成と同様に、電子移動を伴う2段階の逐次励起、いわゆる「Zスキーム型の電子移動」を利用した光触媒の開発が精力的に行われてきた。中でも、光触媒作用を持つ「半導体」と「金属錯体」を複合化させた「ハイブリッド型光触媒」は、半導体光触媒に由来する高い「酸化力」と金属錯体に由来する「高い反応選択性」や「軌道レベルでの物性制御の容易さ」を同時に活用できる光触媒として注目されている(図1)。すでにハイブリッド型光触媒を用いることで、メタノール等の弱い電子源存在下での選択的なCO<sub>2</sub>還元反応に成功しており、触媒の構造に応じて還元生成物選択性(ギ酸やCO等)を変更できることも報告されている(Ishitani et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 4596. Maeda et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 5159. 等)。しかし、これまでの粉末系ハイブリッド型光触媒は、反応速度や耐久性の観点において大きな課題がある。この課題は、主に2つの光触媒間の複合化手法の問題に起因している。これまでハイブリッド型光触媒は、金属錯体上に導入したホスホン酸基等のアンカー部位を用いて半導体表面に吸着させることで調製されていた。しかし、この担持方法では、単層で吸着されやすいため金属錯体の吸着量が少なく、金属錯体部の可視光応答性が十分ではなかった。また、アンカー部位による吸着耐久性は十分ではないため、溶液の組成によっては容易に脱離してしまうことが分かっており、ハイブリッド型光触媒の光触媒活性が光反応中に失活してしまう主要因の1つと考えられている。

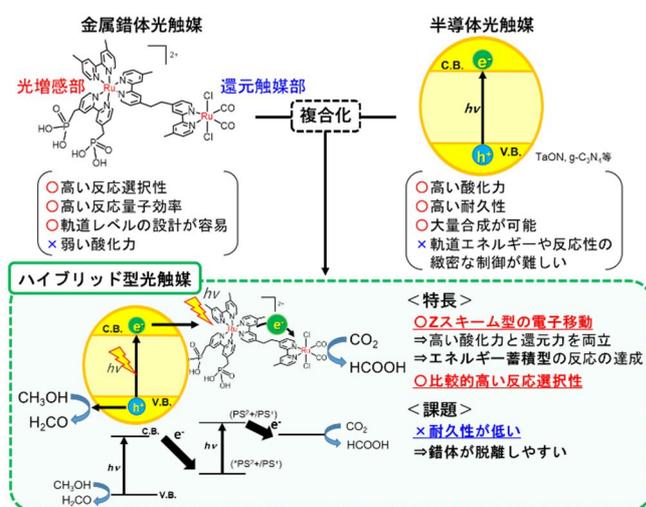


図1. 半導体と金属錯体を複合化したハイブリッド型光触媒の特長及び課題。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、ハイブリッド型光触媒の光触媒活性及び耐久性の向上を目指し、金属錯体の吸着量・吸着耐久性の飛躍的な向上を可能にする新規金属錯体担持法の開発を行った。具体的には、還元によって駆動する重合反応(ビニル重合反応)に注目し、半導体の励起電子を用いて半導体表面上で錯体をポリマー化させる手法を検討した(図2)。錯体の配位子上に複数のビニル基を導入した場合には多層のポリマー膜を形成することができ、結果として金属錯体の担持量が大きく向上することが期待される。金属錯体の吸着量の向上に伴って可視光応答性が向上することで半導体から金属錯体へのZスキーム型電子移動も生じやすくなり、反応効率(外部量子収率)が向上すると考えられる。また、金属錯体をポリマー化させることで、溶液への溶解度の低下と半導体表面との多点相互作用により吸着耐久性が向上することも期待される。結果として光触媒の耐久性の向上につながると思われる。以上のように本研究で検討した手法は従来の複合化手法が抱えていた複数の課題を一挙に解決できると期待される。

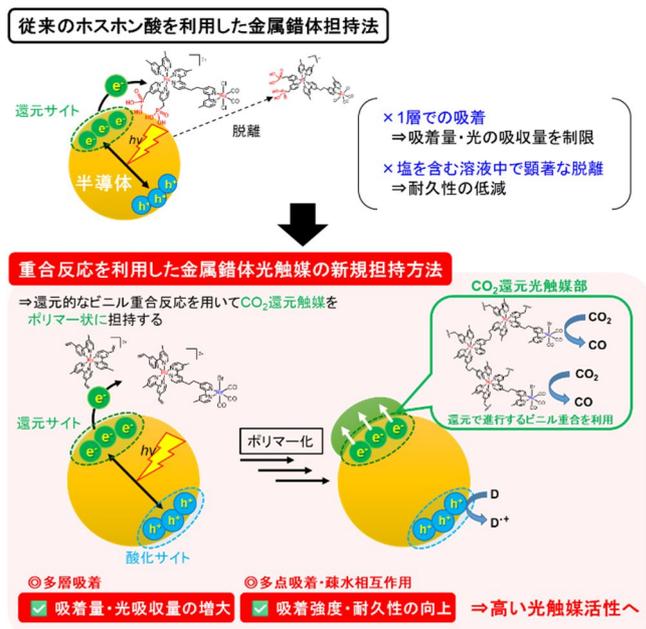


図2. 本研究で検討したビニル重合反応を用いた新規ハイブリッド型光触媒調製手法。

### 3. 研究の方法

#### (1) ビニル重合を活用した金属錯体担持法の検討

まず半導体表面上で金属錯体をポリマー化できる光反応の反応条件を検討した。検討のために、ハイブリッド型光触媒の半導体部として、報告例の多いナノシート型カーボンナイトライド (polymeric carbon nitride, 以下 PCN) を主に用いた。また、CO<sub>2</sub>還元反応において高い光触媒活性を示すことが報告されている[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>型錯体 (bpy = 2,2'-ビピリジン) を光増感ユニット、[Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]型錯体を触媒ユニットとして有する複核錯体をハイブリッド型光触媒の金属錯体部の基本的な骨格として採用した。[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>型錯体の配位子上には重合反応の反応活性点としてビニル基を導入し、半導体の励起電子によりポリマー化反応が進行する条件を詳細に検討した。

#### (2) 吸着量・吸着耐久性及び光触媒特性の検討

次に(1)で検討したポリマー化反応を用いて調製されたハイブリッド型光触媒内の錯体の吸着量・吸着耐久性を検討した。主にCO<sub>2</sub>還元反応時に使用される溶媒中やホスホン酸基が脱離しやすいと報告されている塩を含む水溶液中に懸濁させてどの程度金属錯体が脱離するかを検討した。また、錯体吸着量・可視光応答性とCO<sub>2</sub>還元反応速度、錯体脱離量(脱離速度)とCO<sub>2</sub>還元反応の耐久性の相関を詳細に検討した。

#### (3) 本担持法の汎用性の検討

本担持法の汎用性を考察するために、異なる金属錯体部、もしくは半導体部を有するハイブリッド型光触媒の調製も検討した。特に金属錯体部の触媒ユニットとして[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br]型錯体を利用した系(上記の系とは異なる反応選択性を示す系)や、半導体部としてバナジン酸ビスマスを利用した系(上記のPCNよりも還元力が大幅に低い半導体を利用した系)を詳細に検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) ビニル重合を活用した金属錯体担持法の開発

本研究で検討したビニル重合反応を用いた金属錯体担持手法の概要を図3にまとめた。主に検討した調製方法(Method 1、図3A)では、まず初めに、配位子上にホスホン酸基とビニル基を有するRu錯体(図3A中P-Ru-V<sub>2</sub>)を重合反応の起点としてPCN粉末上に担持させた(図3A中PCN/P-Ru-V<sub>2</sub>)。得られた複合体を、複数のビニル基と架橋配位子を有するRu錯体(V<sub>2</sub>-Ru-BL)と還元剤(トリエチルアミン(TEA))を含むMeCN溶液に懸濁させて、可視光を照射したところ、重合反応の進行に伴って半導体表面に金属錯体が担持されたことが確認できた(図3A中PCN/P-Ru-poly-Ru-BL)。この時の錯体の担持量は、ホスホン酸基のみを用いた従来のホスホン酸基のみを利用した担持法使用時(図3C中PCN/P-Ru-BL-Ru')と比べて5倍程度まで向上した。また、触媒反応溶液(ジメチルアセトアミド-トリエタノールアミン混合溶液)に懸濁させ、金属錯体の脱離割合を見積もったところ、従来の担持法を用いた場合の1/10程度にまで低減され、吸着強度の向上を確認することができた。重合反応後、前駆体錯体([Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>)との錯形成反応により触媒ユニットを導入することで、半導体光触媒上に多核錯体光触媒を高い担持量及び吸着強度で担持することに成功した(図3A中PCN/P-Ru-poly-Ru-BL-Ru'(1))。なお、重合反応時における溶液中の錯体濃度を増加させると錯体吸着量が向上し、最大でホスホン酸基のみを用いた従来法の約20倍(約100 μmol/g)まで上昇させることに成功した。

もう一つの調製方法としてビニル基を有するRu-Ru複核錯体(V<sub>2</sub>-Ru-BL-Ru')を直接ポリマー化させ、一段階でハイブリッド型光触媒を調製する方法を検討した(図3B中PCN/P-Ru-poly-Ru-BL-Ru'(2)、Method 2)。Method 2を用いた場合でもMethod 1とほぼ同等の金属錯体の高い錯体担持量と吸着耐久性を示した。しかし、赤外吸収スペクトルを測定したところ、触媒ユニットのCO配位子に由来するピークが観測できず、光化学的なポリマー化反応中に触媒ユニットが変質していることが示唆された。

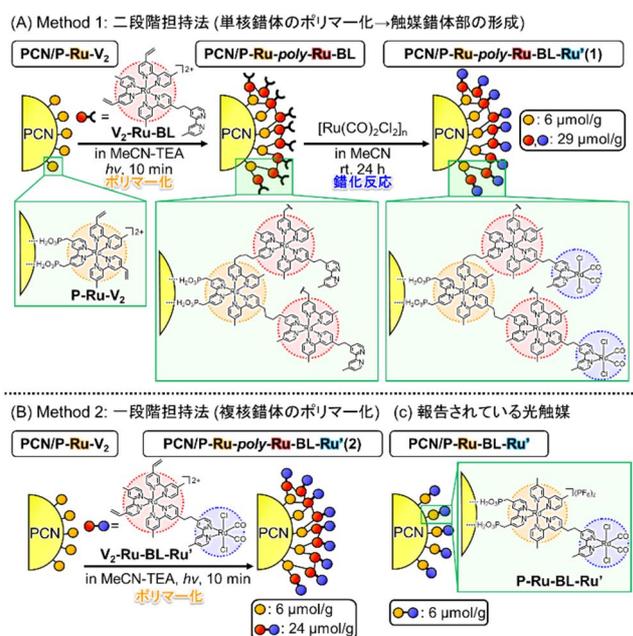


図3. 本研究で検討したハイブリッド型光触媒調製手法 (A)架橋配位子を有する光増感ユニットを重合させた後に触媒ユニットを導入する逐次的な調製方法、(B)複核錯体をポリマー化して一段階で調製する方法、(C)従来のホスホン酸基のみを用いた調製方法)

この錯形成反応により触媒ユニットを導入することで、半導体光触媒上に多核錯体光触媒を高い担持量及び吸着強度で担持することに成功した(図3A中PCN/P-Ru-poly-Ru-BL-Ru'(1))。なお、重合反応時における溶液中の錯体濃度を増加させると錯体吸着量が向上し、最大でホスホン酸基のみを用いた従来法の約20倍(約100 μmol/g)まで上昇させることに成功した。

得られたハイブリッド型光触媒をジメチルアセトアミド - トリエタノールアミン混合溶液に懸濁させ、可視光を照射することで CO<sub>2</sub> 還元光触媒反応を行ったところ、還元生成物として CO とギ酸、及び副生成物として少量の水素が観測された (図 4)。PCN/P-Ru-*poly*-Ru-BL-Ru'(1)を用いた際の還元生成物量は、従来の PCN/P-Ru-BL-Ru'を用いた場合の約 4~5 倍となった(図 4A)。反応速度も約 3 倍程度まで向上していた(図 4B)。この触媒活性の向上は、主に金属錯体の吸着量及び吸着耐久性の向上によるものと考えられる。一方、PCN/P-Ru-*poly*-Ru-BL-Ru'(2)を用いた際の還元生成物量は、PCN/P-Ru-BL-Ru'を用いた場合とほぼ同じであった。錯体の担持量は大幅に増大しているにも関わらず光触媒活性の向上が見られなかった主な要因は、上述の触媒ユニットの変質と考えられる。一段階で複核錯体を担持できる Method 2 は、簡便で且つ錯体担持量は高いものの、触媒ユニットの種類によっては、逐次的に錯体ユニットを導入していく Method 1 の方が適していることが明らかになった。これら二つの Method を組み合わせることで様々な触媒ユニットを有するハイブリッド型光触媒の調製に应用できることが期待される。光触媒特性に対する錯体担持量の効果を検討したところ、担持量に対して火山型の依存性を示し、担持量の増大に伴う反応促進効果(錯体部の可視光応答性の増加等)と同時に反応阻害効果(半導体表面の被覆による還元剤から半導体への電子注入効率の低下等)があることが明らかになった。

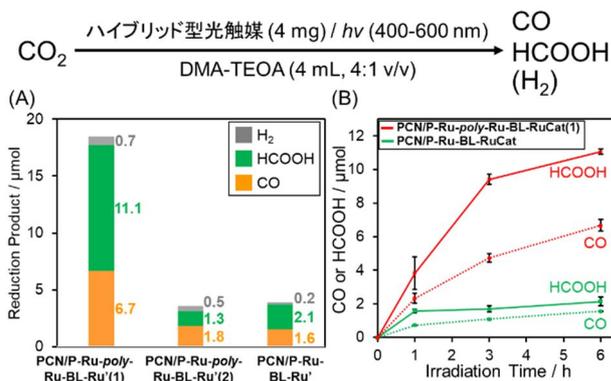


図 4. 得られたハイブリッド型光触媒を用いた CO<sub>2</sub> 還元光触媒反応結果 (A) 6 時間の光照射後の反応生成物量、(B) 反応生成物量の経時変化)。

## (2) 本錯体担持法の汎用性の検討

前項で開発した金属錯体担持方法の汎用性を検討するために、異なる触媒ユニットを有するハイブリッド型光触媒の創製を行った。高選択的な CO 生成触媒として知られている [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br] 型錯体ユニットを持つ Ru-Re 複核錯体の配位子上にビニル基を導入し (図 5 中 V<sub>2</sub>-Ru-BL-Re)。Method 2 を用いてハイブリッド型光触媒を創製した場合、Ru-Ru 複核錯体を用いた際と同等に、ホスホン酸基のみを用いた従来法の約 5 倍程度の錯体担持量に達した (図 5 中 PCN/P-Ru-*poly*-Ru-BL-Re)。得られた光触媒を用いて光触媒反応を行ったところ、CO が選択的に生成し、反応速度及び反応生成物量は、従来型の PCN/P-Ru-BL-Re と比べて約 2 倍まで向上した。Ru-Ru 錯体系と比べて活性の上昇幅は大きくなかったが、この結果は本研究の担持法が異なる触媒ユニットを持つハイブリッド型光触媒へ応用できる可能性、及び反応選択性を変調できる可能性を有することを明瞭に示していると考えられる。

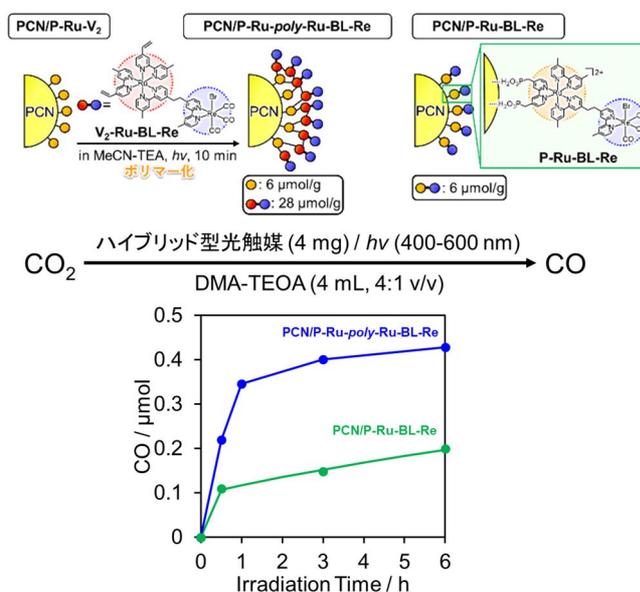


図 5. Re 触媒ユニットを持つハイブリッド型光触媒(PCN/P-Ru-*poly*-Ru-BL-Re)の調製と光触媒特性。

また、バナジン酸ビスマス半導体部とするハイブリッド型光触媒の創製も行った。バナジン酸ビスマスはカーボンナイトライドよりも還元力が低いため基底状態の Ru 錯体を直接還元することが難しいが、上記と同様の反応条件下でビニル重合反応が進行して従来法を上回る担持量を示した。この結果は、ポリマー化反応が Z スキーム型の電子移動(半導体(伝導帯)から励起状態の Ru 錯体への電子移動)により駆動できることを示唆していると同時に本担持手法が金属酸化物半導体をはじめとする様々な半導体へ応用できる可能性を示していると考えられる。更にあらかじめ含浸法により半導体上に錯体を担持しておき、その後上記の重合反応を行ったところ、吸着量は大きく増大し、ホスホン酸基のみを用いた従来法の約 30 倍 (150 μmol/g) まで担持量を増大させることに成功した。

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 1件）

1. 著者名 Yamazaki, Yasuomi; Maruyama, Riku; Kumagai, Hiromu; Maeda, Kazuhiko; Tsubomura, Taro	4. 巻 -
2. 論文標題 Hybrid Photocatalyst Constructed Using Polymerized Metal Complexes and Semiconductor Powders for Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/chemle/upae085	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 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Yasuomi Yamazaki
2. 発表標題 Molecular Design of Multinuclear Complexes for Artificial Photosynthesis
3. 学会等名 錯体化学化学会第72回討論会（招待講演）
4. 発表年 2022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
---------	---------