

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：17601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620158

研究課題名(和文) バイオマス原料を電子源とする可視光駆動型燃料電池の開発

研究課題名(英文) Development of visible-light driven photofuel cell using bio-mass materials as an electron donor

研究代表者

白上 努 (Shiragami, Tsutomu)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：60235744

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：光燃料電池とは、酸化チタン電極と白金電極の組合せから構成される光電池であり、酸化チタンの強い酸化力を利用して、様々な有機化合物を電子源として電流を得ることができる。しかし、この電池は、紫外線でしか駆動しない。本研究では、ゲルマニウムポルフィリンを酸化チタン上に吸着させた複合電極を用いることで、可視光線にて、グリセロール等のバイオマス関連物質あるいは脂肪族アルコール類を電子源として電流を得る新しい光燃料電池の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Visible light irradiation of a Ge-porphyrin (1a)/TiO₂/ITO anode in photochemical cell induced the generation of short-circuit currents in the presence of aliphatic alcohols as an electron donor. The oxidation of alcohols with the Ge-oxyl complex formed by photoinduced electron transfer from 1a to TiO₂ could be a critical process for the production of electricity.

研究分野：錯体光化学

キーワード：光燃料電池 I⁺変換 ゲルマニウムポルフィリン 可視光 バイオマス

1. 研究開始当初の背景

太陽光エネルギーの変換技術の開発が望まれる中、酸化チタン(TiO₂)電極、白金電極および有機廃棄物あるいはバイオマスを含む電解質水溶液から構成される「光燃料電池(Photofuel Cell: PFC)」が注目されている。PFCでは、TiO₂電極側へ紫外線を照射すると、生成するTiO₂価電子帯ホールの強力な酸化力によって有機化合物が酸化分解されることで電子源として作用し、白金電極側で酸素分子が還元されることで光電流が得られる。しかし、本電池を駆動するためには、強力な酸化力を生むための紫外線が原理的に不可欠となるため、将来、望まれると思われる可視光の利用を目的としたPFCの開発には工夫が必要となる。

一方、我々は、軸配位水酸基を有するアンチモン(V)あるいはゲルマニウム(IV)を中心元素とする高原子価典型元素ポルフィリン錯体(M(OH)₂(tpp)) (図1)から、光電子移動による一電子酸化過程と、それに続く軸配位水酸基のプロトン解離過程を経由することによって、有機化合物を有効に酸化できる金属-オキソ錯体活性種が発生することを明らかにしている。実際に、電子受容体として酸素分子を用いたGe(OH)₂(tpp)を増感剤とするメタノールのホルムアルデヒドへの二電子酸化反応が触媒的に進行することを報告している。したがって、Ge(OH)₂(tpp)を増感剤として用いることにより、可視光照射にて有機化合物を酸化することができる活性種を容易に作り出すことができる。

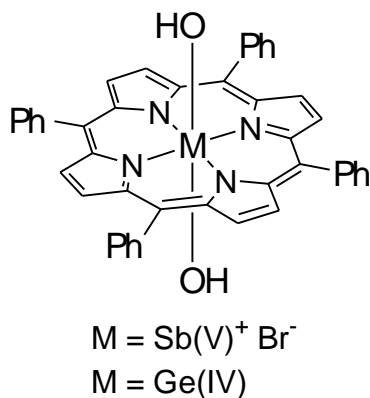


図1. 高原子価典型元素ポルフィン

2. 研究の目的

本研究では、増感剤としてゲルマニウムおよびスズを中心金属とするポルフィリン錯体に着目し、TiO₂への吸着力を得るために、メソ位のフェニル基にカルボキシル基を4つ導入した錯体(1)を合成し、1が吸着されたTiO₂/ITO複合電極を作製し、TiO₂伝導帯を電子受容体として、光電子移動によってTiO₂上に1の金属-オキソ錯体を発生させることで、アルコール類・グルセロールのようなバイオマス原料を電子源とする可視光駆動型燃料電池の開発を目指す。

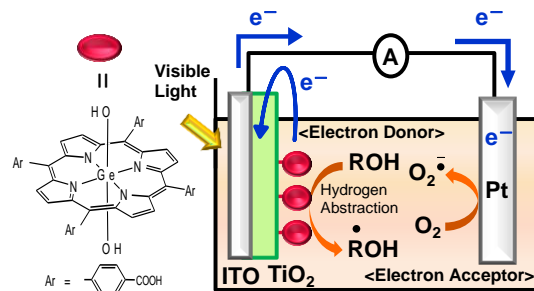


図2. Ge(OH)₂(tcpp)(1a)を増感剤とする可視光駆動型光燃料電池

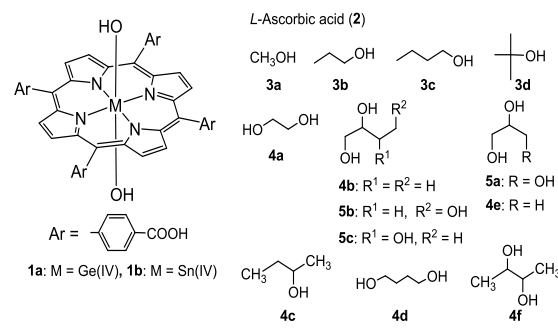
3. 研究の方法

(1) Ge(OH)₂(tpp)によるメタノールのホルムアルデヒドへの光二電子酸化反応の反応機構の解明

- ・速度論的同位体効果の確認

(2) 1/TiO₂/ITO複合電極による脂肪族アルコール類の短絡光電流の観測 (Scheme 1)

- ・短絡電流密度(J_{sc})、光電変換効率(IPCE)の測定
- ・作用スペクトルの測定
- ・光電流発生機構の解明
- ・電池性能



Scheme 1 Sensitizer (1) and alcohols (3-5) as an electron donor

(3) アルコール類以外の電子源の探索

- ・1によるチオールの光酸化反応
- ・1による水の過酸化水素への光二電子酸化反応

4. 研究成果

(1) 増感剤としてGe(OH)₂(tpp)、電子受容体として塩化白金酸カリウムを含むメタノール水溶液に対して、550 nmの可視光を照射すると、ホルムアルデヒドが生成した。その生成量子収率は、0.034となり、ホルムアルデヒドの生成量に対するターンオーバー数は120.0 h⁻¹となり、本反応が、触媒的に進行することを明らかにした。さらに、MD₃OHを用いてホルムアルデヒドの生成に対する同位体効果を検討した結果、k_H/k_D = 5.04と

なった。この値は、酸素ラジカルからの水素引き抜き反応の折によく見られる値であることから、本反応は、 $\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{tpp})$ の塩化白金酸カリウムへの光電子移動とそれに続くプロトン解離過程で生成する Ge-オキシル錯体によるメタノールのメチル水素の水素引き抜き反応が律速段階であることを強く示唆している。

(2) 複合電極の作製は以下のように行った。まず、 TiO_2 ナノ粒子がコーティングされた市販の ITO ガラス透明電極(TiO_2/ITO)を用いた。 TiO_2 の露出部分の面積は 0.8 cm^2 であった。**1** のメタノール溶液(0.2 mM ; 10 mL)に TiO_2/ITO を 2 時間浸し、溶媒を留去して $1/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ を作製した。

光電流の測定は $1/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ を陰極、コイル状白金線を陽極として用い、各電子供与体 (0.1 M)、支持電解質 Et_4NBF_4 (0.1 M)を含む蒸留水またはアセトニトリル溶液中に浸し、LED ランプ (550 nm フィルター; 光量 14.0 mWcm^{-2}) を作用極に光照射しながら、電流計にて行った。

効果的な電子供与体である L-アスコルビン酸(**2**)を電子源として用いた結果、 J_{sc} および IPCE は、それぞれ $136.6 \mu\text{A cm}^{-2}$ 、 7.00% となった (表 1)。一方、電解液をアルゴン雰囲気下にすると、 J_{sc} は著しく低下し、IPCE は 4.55% となった。このことは、酸素分子が、陽極側の白金電極によって還元されていることを示している。図 3 には、**2** の存在下における作用スペクトルを示す。

Table 1 Photocurrent with various electron donors (**2**, **3**, **4**, and **5**) in **1**-sensitized PFC system^a

Sub st.	1a		1b	
	$J_{\text{sc}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	IPCE/%	$J_{\text{sc}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	IPCE/%
2	136.6	7.00	120.6	6.18
2^b	88.7	4.55	-	-
3a	9.10	0.47	-	-
3b	9.84	0.50	-	-
3c	9.31	0.48	-	-
3d	0.00	0.00	-	-
4a	74.3	3.81	0.61	0.03
4b	52.2	2.67	1.33	0.07
4c	64.6	3.31	0.65	0.03
4d	54.3	2.78	1.19	0.06
4e	47.7	2.44	1.79	0.09
4f	45.4	2.33	1.19	0.06
4g	55.8	2.85	-	-
5a	62.7	3.21	1.33	0.07
5b	57.7	2.95	-	-
5c	43.3	2.22	3.66	0.19

^a Irradiation of 550 nm light. The concentration of substrates is 0.1 M . ^b Under argon atmosphere.

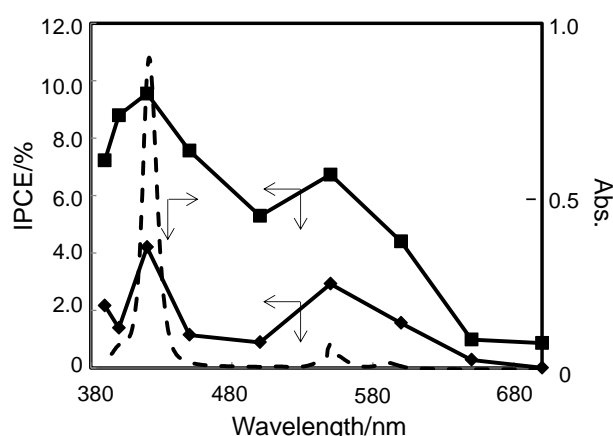


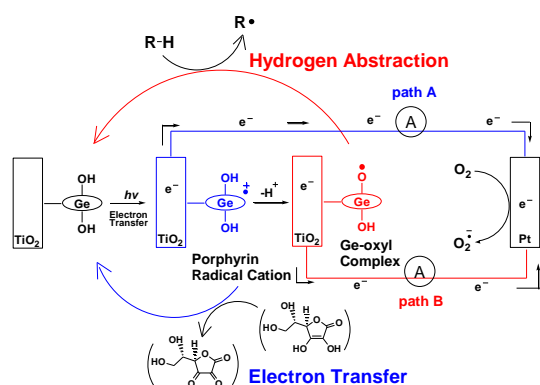
Fig. 3 The action spectra for photocurrent in the presence of **2** (■) or **5a** (◆). The absorption spectrum of **1a** (---).

得られた光電流の作用スペクトルは、**1a** の吸収スペクトルを完全に一致した。このことは、得られた光電流は、明らかに **1a** の増感反応によって発生していることを示している。したがって、本電池は、「色素増感光燃料電池 (Dye-sensitized Photofuel Cell; DSPFC)」とみなすことができる。

一方、脂肪族アルコール類(**3-5**)においても、光電流が観測された (表 1)。典型的な例としてゲリセロール(**5a**)の場合において、 J_{sc} および IPCE は、それぞれ $62.7 \mu\text{A cm}^{-2}$ 、 3.21% となった。また、**5a** の光電流に対する作用スペクトルも **1a** の吸収スペクトルを完全に一致したことから、**5a** においても光電流は、**1a** の増感反応によって発生していることを示している。また、アルコール類を電子源とした場合、観測される光電流は、アルコールの構造に強く依存している。例えば、ジオール (**4**) およびトリオール (**5**) では、モノオール (**3**) よりも高い電流値が得られた。さらに、**3d** では、光電流は全く観測されなかった。

光電流の発生機構は Scheme 2 のように考えられた。まず、**1a** の蛍光は TiO_2 上では完全に消光されるが、アルミナ上ではほとんど消光されなかった。このことは、**1a** の励起一重項状態から TiO_2 伝導帯への電子移動が初期段階として進行し、結果として **1a** のラジカルカチオンが生成する。**2** の存在下では、**2** から **1a** のラジカルカチオンへの電子移動が速やかに進行することで光電流が発生する (path A)。**1a** の酸化電位 ($E_{1/2} = 1.24 \text{ V vs. SCE}$) と **2** の酸化電位 ($E_{1/2} = 0.49 \text{ V vs. SCE}$) から算出された電子移動に伴う自由エネルギー変化 (ΔG) は、 -0.64 eV と大きな負の値を示すため、この電子移動は熱力学的にも十分に可能な過程と考えることができる。本質的には、path A は、色素増感太陽電池の機構と

類似している。



Scheme 2 Plausible mechanism for photocurrent generation in **1a**-sensitized PFC system.

3-5 の基質においては、**path B** を経由して光電流が発生していると考えられる。(1) の研究成果において述べたように、メタノール (**3a**) は、Ge-オキシル錯体による水素引き抜き反応によって酸化されることが明らかになっている。また、水酸基の隣の炭素に結合した水素数が多い基質ほど、光電流値が大きくなる傾向がある。さらに水素引き抜き反応が最も進行しにくい **3d** では、全く光電流が観測されなかった。以上のことから、**3-5** の脂肪族アルコール類においては、**path B** を経由する機構で光電流が発生すると考えられる。

次に **1a** の電池系における電池性能を評価するために、 J_{sc} - V 曲線の測定を行った結果を表 2 に示す。光エネルギー変換効率(η)は、550 nm の照射下において、**2** では 0.39 %、**4a** と **5a** では 0.17 %であった。この値は、補酵素等を電子メディエーターとして用いる DSPFC と比較すると高い値であることがわかった。

Table 2 Photovoltaic properties of **1a**-sensitized PFC^a

	$J_{sc}/\mu\text{A cm}^{-2}$ ^b	V_{oc}/V ^c	ff ^d	$\eta/\%$ ^e
2	92.0	0.55	0.51	0.39
4a	76.0	0.28	0.50	0.17
5a	72.0	0.32	0.45	0.17

^a Irradiated with 550 nm light. ^b Short-circuit current density. ^c Open-circuit voltage. ^d Fill factor. ^e Photoenergy conversion efficiency of the cell.

(3) $\text{Ge(OH)}_2(\text{tpp})$ とメルカプトエタノール (ME) を含むアセトニトリル溶液を可視光 (550 nm) 照射すると、ビス (2-ヒドロキシエチル) ジスルフィド (**2-HEDS**) が生成することを見いだした。量子収率からの速度論と ME の酸化電位の測定結果から、ME から励起三重項状態の $\text{Ge(OH)}_2(\text{tpp})$ への光電子移動

によって **2-HEDS** が生成することを明らかにした。このことは、チオール類においても **1** の電子源になることを示唆しており、チオール類の廃棄に伴う PFC の開発が期待できる。また、水だけを電子源として短絡電流が発生するかどうかを検討した結果、電解質水溶液のみでも短絡電流が発生し、作用極側から過酸化水素が生成することも見いだした。6 時間の照射 (550 nm) によって生成する過酸化水素のターンオーバー数は 9 となり、本反応が **1** による触媒反応であることがわかった。また、ファラデー効率を算出した結果、90% となり、ほぼ定量的に過酸化水素が得られことも明らかになった。このことは、本 DSPFC が、水を電子源にできる電池系であり、人工光合成の観点からも興味深いシステムであると言える。

(4) まとめ

$1/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ 複合電極による光電池系において、グリセロールに代表されるバイオマス関連物質、または脂肪族アルコール類、チオール類および水を電子源とする短絡電流を可視光照射下にて観測することができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① T. Shiragami, H. Nakamura, J. Matsumoto, M. Yasuda, Y. Suzuri, H. Tachibana, H. Inoue, Two-electron oxidation of water to form hydrogen peroxide sensitized by di(hydroxo)porphyrin Ge^{IV} complex under visible-light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 査読有, **2015**, *313*, 131-136. doi:10.1016/j.jphtochem.2015.06.011
- ② T. Tsukamoto, T. Shimada, T. Shiragami, S. Takagi, Photochemical chlorination and oxygenation reaction of cyclohexene sensitized by Ga(III) porphyrin-clay minerals system with high durability and usability, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 査読有, **2015**, *88*, 578-583. doi.org/10.1246/bcsj.20140378
- ③ T. Shiragami, H. Ozawa, K. Kajihara, J. Matsumoto, M. Yasuda, Visible-light driven fuel cell constructed by germanium(IV)porphyrin/ TiO_2 electrode using alcohols as an electron donor, *Chem. Lett.*, 査読有, **2015**, *44*, 265-267. doi:10.1246/cl.140963
- ④ T. Shiragami, A. Kuroki, J. Matsumoto, M. Yasuda, C-H bond activation with Ge-oxyl complex generated by photoinduced -electron-transfer of di(hydroxo)porphyrin Ge^{IV} complex, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 査読有, **2014**, *18*, 529-534. doi:10.1142/S1088424614500345
- ⑤ T. Shiragami, D. Onitsuka, J. Matsumoto, M. Yasuda Photocatalytic oxidation of 2-mercaptoethanol to disulfide using Sb(V)-, P(V)-, and Ge(IV)-porphyrin complexes, *Rapid Communication in Photoscience*, 査読有, **2014**, *2*, 7-72. doi.org/10.5857/RCP.2014.3.4.70

〔学会発表〕（計3件）

- ① 白上 努、井ノ上健二、松本 仁、保田昌秀、Ge-ポルフィリン可視光増感電池における光電流に対する p-置換ベンジルアルコール電子源の置換基効果、光化学討論会、2014年9月11日、北海道大学（札幌市）
- ② 奥村奈未、白上 努、松本 仁、保田昌秀、ボロンジピリン発色団を持つゲルマニウムポルフィリン錯体の励起エネルギー移動、第27回配位化合物の光化学討論会、2015年8月7日～9日、佐渡インホメーションセンター（佐渡市）
- ③ 白上 努、松本 仁、保田昌秀、Ge-ポルフィリン錯体を増感剤とする水の過酸化水素への可視光二電子酸化反応、光化学討論会、2015年9月9日～11日、大阪市立大学（大阪市）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白上 努 (SHIRAGAMI, Tsutomu)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：60235744