

整理番号	2019-J-063	報告者氏名	小澤 弘宜
------	------------	-------	-------

研究課題名

高効率な光酸素生成反応に向けた2段階励起型フォトアノードの開発

<代表研究者> 機関名：九州大学 大学院理学研究院 化学部門
職名：准教授 氏名：小澤 弘宜

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

分子性色素増感光電気化学セルによる太陽光水分解においては、アノード上における光酸素生成反応がボトルネックであることが知られており、効率の良い太陽光水分解の達成にはアノード上における光酸素生成反応の効率を飛躍的に向上させることが必要不可欠である。そこで本研究においては、高効率な光酸素生成反応の達成を目指した2段階励起型フォトアノードの開発を目指し、新規可視光増感色素、及び新規近赤外増感色素の合成を行った。

可視光増感色素としては、以前我々が報告したポリピリジルルテニウム錯体に各種置換基を導入することによって酸化還元電位の精密制御を行った6種類の錯体色素の合成を行った。いずれの錯体色素も可視光増感色素として利用可能な光吸収特性および酸化還元特性を有していることが明らかとなった。一方、近赤外増感色素としては、強いドナー性三座配位子である2,6-ジカルボキシアミドピリジン系を有するルテニウム錯体に着目し、酸化還元を制御した5種類の錯体色素の合成を行った。いずれの錯体色素の近赤外増感色素として利用可能であることが明らかとなった。さらに、これらの錯体色素以外にもイソニコチン酸誘導体やイソニコチン酸アミド誘導体を有する6種類の錯体色素の合成、および光吸収・酸化還元特性の調査を行い、計17種類の新規光増感錯体の合成と機能評価に成功した。

一方、これらの可視光増感色素と近赤外増感色素を組み合わせた2段階励起型フォトアノードの作製を行い、犠牲還元試薬の存在下において2段階励起が進行するかどうかを調査した。2段階励起を効率良く進行させるため、錯体色素の組み合わせやTiO₂電極上における吸着量や吸着比などについて検討を行ったものの、研究期間内に2段階励起が効率良く進行する条件を見出すことはできなかった。しかし本研究成果を基に、今後電解液組成や犠牲還元試薬の種類についてさらに検討を行うことによって、2段階励起に適した条件を明らかにすることができると考えられ、光酸素生成反応を効率良く駆動できる2段階励起フォトアノードの開発につながると期待される。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

Molecular-Based Photoelectrochemical Cells for Overall Water Splitting Consisting of Two TiO₂ Electrodes

Hironobu Ozawa

International Symposium between ETH Zurich and Kyushu University New Trends in Photophysics and Photochemistry and Their Applications, Jan. 2020, Kyushu University

錯体触媒を修飾した TiO₂ 電極を用いた電気化学的な水の完全分解

小澤弘宜

九州錯体化学懇談会 第 259 回例会、長崎大学、2020 年 2 月

TiO₂ Electrodes Modified with Molecular Photosensitizer and Catalyst for Photoelectrochemical Water Oxidation

Xin YAN, Ken SAKAI, **Hironobu OZAWA**

錯体化学会 第 70 回討論会、2021 年 9 月(オンライン開催)

論文発表

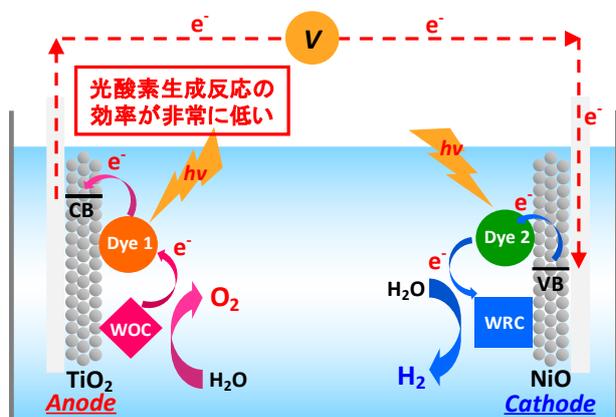
A Molecular-Based Water Electrolyzer Consisting of Two Mesoporous TiO₂ Electrodes Modified with Metalloporphyrin Molecular Catalysts Showing a Quantitative Faradaic Efficiency

Katsuhiro Akamine, Kohei Morita, Ken Sakai,* **Hironobu Ozawa***

ACS Appl. Energy Mater., **2020**, 3, 4860-4866.

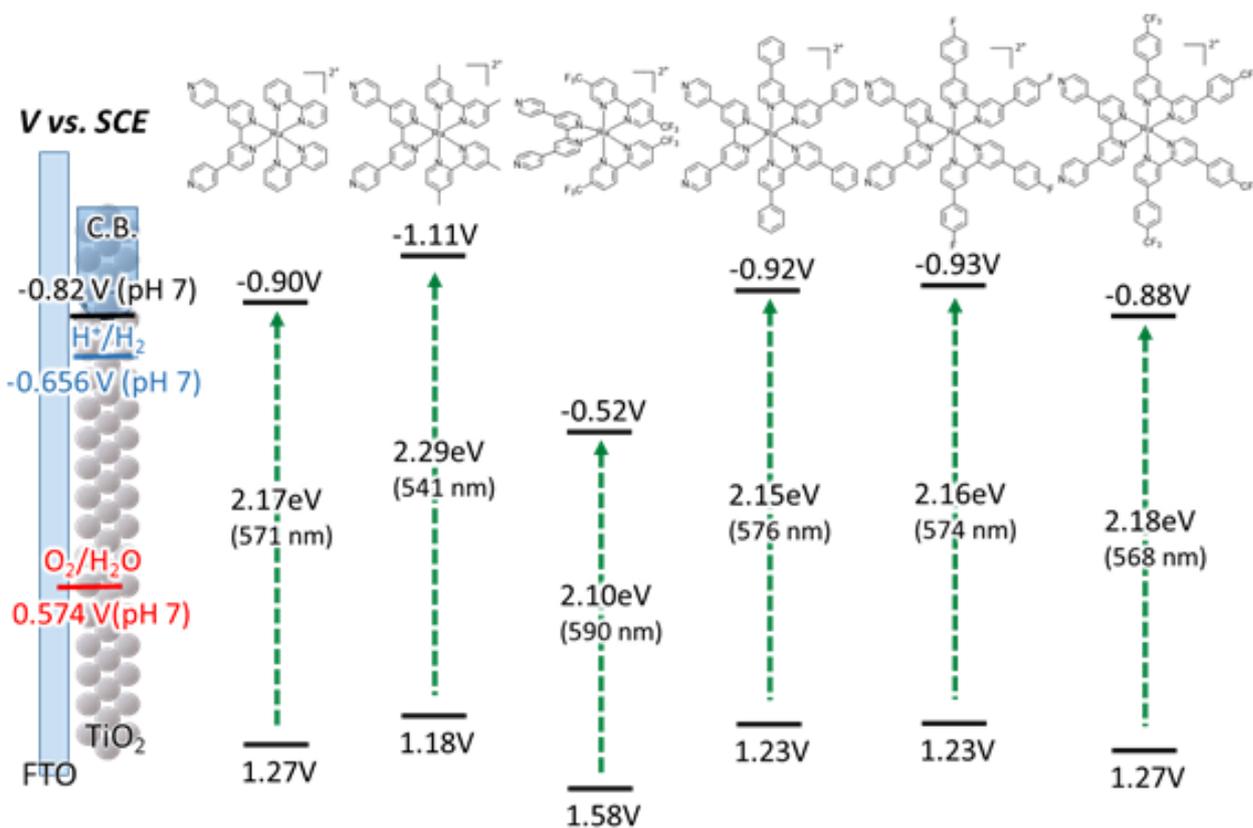
<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

下図に示すような分子性色素増感光電気化学セル(以下、分子性 DSPEC)による太陽光分解は、水素ガスと酸素ガスを分離して生成することができるため、より実用的な水素生成システムとして注目されている。分子性 DSPEC は、色素分子(Dye)と酸素生成触媒分子(WOC)を修飾したアノード、および色素分子と水素生成触媒分子(WRC)を修飾したカソードからなる光触媒反応系であり、高効率な太陽光分解を目指して各種機能性分子の合成、およびこれを用いた修飾電極の機能評価が行われている。



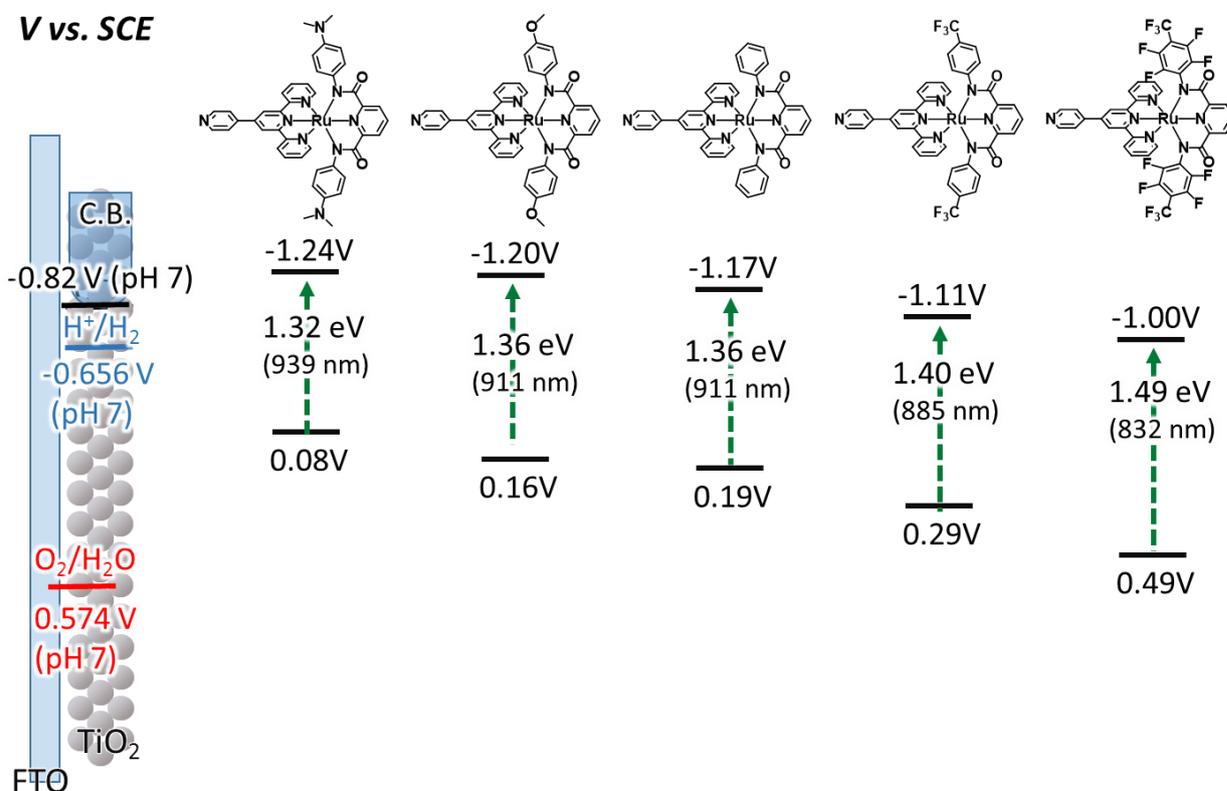
分子性 DSPEC による太陽光分解においては、アノード上における光酸素生成反応がボトルネックであることが知られており、効率の良い太陽光分解の達成にはアノード上における光酸素生成反応の効率を飛躍的に向上させることが必要不可欠である。そこで本研究においては、高効率な光酸素生成反応の達成を目指した2段階励起型フォトアノードの開発を目指し、新規可視光増感色素、及び新規近赤外増感色素の合成を行った。

まず初めに、2段階励起型フォトアノードの鍵となる可視光増感色素(色素 vis)と近赤外光増感色素(色素 NIR)の系統的な合成を行い、光吸収・発光特性及び酸化還元電位を調査した。下図に示す通り、色素 vis に求められる要件 (①酸素発生反応の理論電位 (+0.57 V vs. SCE@pH7) より十分に正の第一酸化電位を有する、②最低励起エネルギーが可視域の光エネルギー相当) を満たすと期待される以下のポリピリジルルテニウム錯体類縁体 Ruvis-1~6 の合成を行い、光吸収・発光特性、並びに酸化還元電位を調査した。その酸化的消光過程についてエネルギーダイアグラムを作成した。



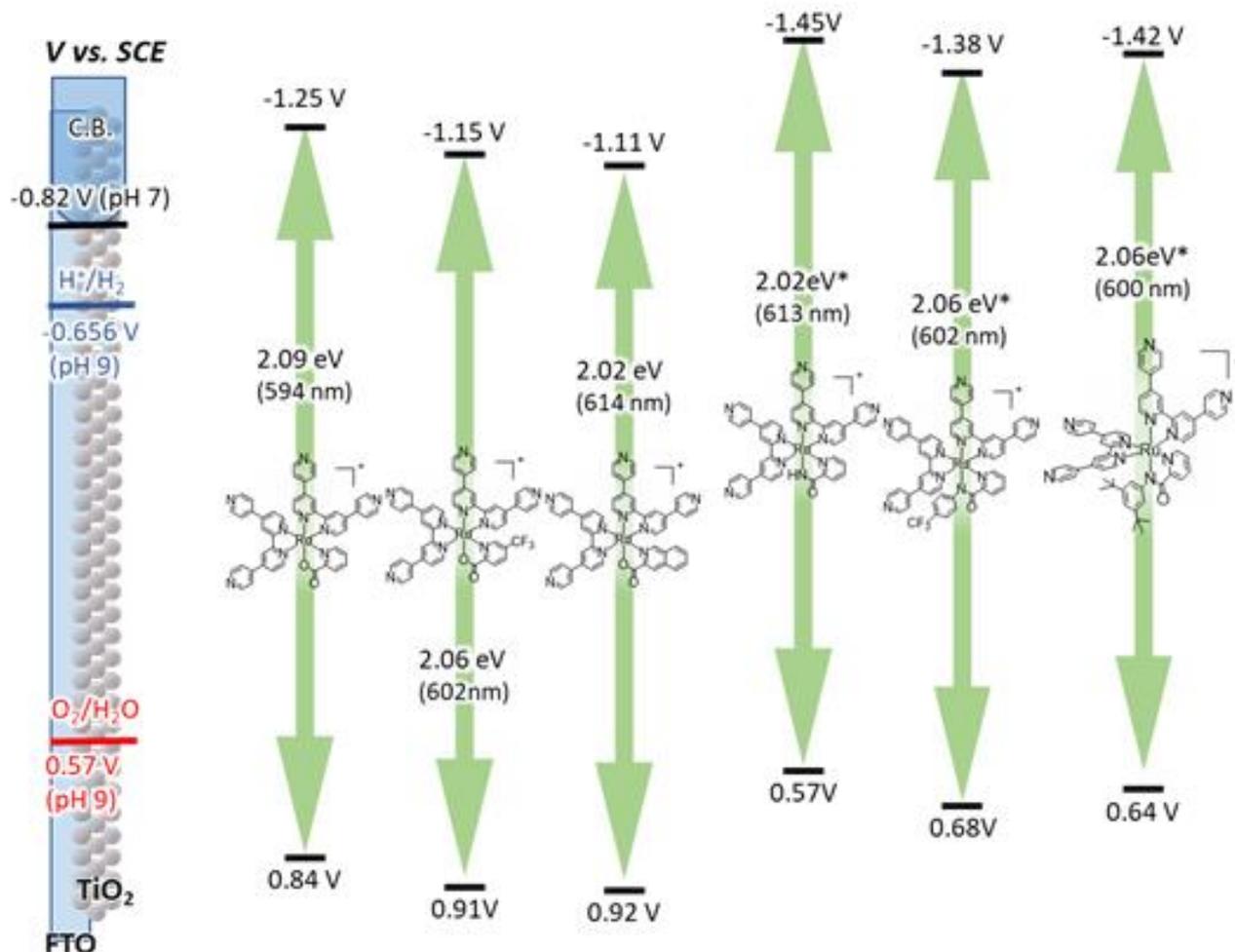
前項の図に示すように、pH 7 の条件下において、Ruvis-3 以外のルテニウム錯体の励起種は酸化的消光過程を経て TiO_2 の伝導帯に電子を注入することが理論上可能であり、また自身の酸化電位が水の酸化電位より正に位置するため、錯体色素単体でフォトアノードの色素としての要件を満たしている。しかし、中性電解液中において、Ruvis-1~6 のいずれの錯体色素による TiO_2 の伝導帯への電子注入現象は観測されなかった。これはルテニウム錯体の励起種の還元電位が TiO_2 の伝導帯よりも負であるものの、その差（反応駆動力）が小さいことによることが考えられる。一方で、酸素生成反応の理論電位に対しては最低でも 460 meV の反応駆動力を与えうするため、酸素生成反応を有利に促進することが期待される。このため、これらのルテニウム錯体色素群は単独でフォトアノードに採用することはできないが、色素 NIR と組み合わせることで、酸素生成反応に対して適しているといえる。

続いて、色素 NIR の要件（③色素の励起種の還元電位が TiO_2 の伝導帯下端の電位(-0.82 V vs. SCE@pH7)より十分に負である、④最低励起エネルギーが可視光域から近赤外域の光エネルギーに相当）に近い光吸収特性および酸化還元特性を持つと期待される以下のポリピリジルルテニウム錯体類縁体 RuNIR-1~5 についても同様に合成を行い、エネルギーダイアグラムを作成した。



上図より、RuNIR-1~5 の最低励起エネルギーは極めて小さく、900~1000 nm の近赤外域までの光を吸収可能である。RuNIR-1~5 の置換基と Ru(II/III)の酸化電位に着目すると、より電子求引性の高い置換基を導入することでより正の酸化電位を示すことがわかる。いずれの錯体色素においても、Ru(II/III)の酸化電位は酸素生成反応の理論電位よりも負であるため、これら自身単体では酸素発生反応を駆動しえないが、励起種の還元電位が TiO_2 の伝導帯下端のポテンシャルよりも十分に負にあるため、二段階励起フォトアノードの色素 NIR には適すると思われる。しかし、中性電解液中において、Ruvis-1~6 のいずれの錯体色素による TiO_2 の伝導帯への電子注入現象は観測されなかった。本実験では電子源として、EDTA やトリエタノールアミンの採用を試みたが、Ru(II/III)の酸化電位が極めて負であるため、EDTA やトリエタノールアミンではルテニウム錯体を還元することができなかったと考えられる。

さらに、トリスビピリジンルテニウム型の錯体に電子供与性高い配位子を導入することで、光吸収特性の長波長化を狙った RuNIR-6~11 についても同様に合成・調査を行い、エネルギーダイアグラムを作製した。



上図より、RuNIR-6~10 の最低励起エネルギーは類似構造を有する Ruvis のものと比較して約 0.2 eV ほど小さく、より長波長の光を吸収可能である。RuNIR-1~5 と同様に、より電子求引性の高い置換基を導入することで Ru(II/III) の酸化電位はより正の電位を示すことがわかる。また、配位部位についても、RuNIR-9~11 のようにより電子供与性の強いアミドが配位することで、カルボキシ基を有する RuNIR-6~8 よりも Ru(II/III) の酸化電位はより負の電位を示した。また、励起種の還元電位がいずれの錯体色素においても、TiO₂ の伝導帯下端のポテンシャルよりも十分に負にあるため、色素 NIR に適すると思われる。

本研究では、酸化還元電位および光吸収特性を高度に制御した可視光増感色素および近赤外光増感色素の系統的な合成を行った。これらの色素分子は 2 段階励起型フォトアノードに利用可能な光吸収特性および酸化還元特性を備えていることが明らかとなった。コロナ禍による大学閉鎖期間の影響によって、本研究の目標である異種分子間電子移動に必要な反応駆動力の閾値の解明、および 2 段階励起型フォトアノードの作製までには至らなかったが、本研究の推進によって目的達成に向けた多数の重要な知見を得ることができた。今後の研究の推進によって、目的の達成が期待される。