

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	超分子光触媒-半導体複合電極によるZスキーム型光電気化学的CO2還元システムの構築
Title(English)	
著者(和文)	佐原豪
Author(English)	Go Sahara
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10070号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石谷 治,八島 正知,木口 学,火原 彰秀,前田 和彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10070号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

超分子光触媒-半導体複合電極による

Z スキーム型光電気化学的 CO₂ 還元システムの構築

佐原 豪 (指導教員 石谷 治・前田 和彦)

【序】太陽光のエネルギーを利用し、CO₂を還元することで有用な化合物へと変換する技術、すなわち人工光合成システムの開発が広く注目を集めている。例えば、ルテニウム(II)錯体を光増感剤、レニウム(I)錯体を触媒として連結した Ru(II)-Re(I)型超分子錯体は、可視光照射下において CO₂を選択的に CO へと還元できる光触媒として機能することが報告されている¹。しかし、この反応においては、CO₂還元電子源として犠牲還元剤を共存させる必要があり、天然に豊富に存在する水を電子源とした CO₂還元は達成出来ていない。

酸化 tantalum(V) (TaON) は n 型の半導体光触媒であり、これを電極として用いた場合、白金を対極とした 2 電極系において、可視光照射により、水の酸化反応が理論電解電圧以下の電圧を印加した条件で進行することが報告されている²。またこれと同時に、白金対極において、水の還元反応による水素生成が進行する。従って、水から得られた電子を、水素生成ではなく、上記の金属錯体光触媒を用いた CO₂還元を利用することが出来れば、水を電子源とした CO₂還元を構築できる可能性がある。TaON 電極上の電子を、金属錯体光触媒へと供給するためには、別の電極上に金属錯体光触媒を固定化し、金属錯体光触媒への光電子移動を行うことが必要である。

NiO は p 型半導体として知られ、NiO 電極は、その表面上へ固定化した有機色素の励起状態へと電子を供給できることが報告されている³。しかし、それを Ru(II)錯体へ適用した例は少なく、NiO から

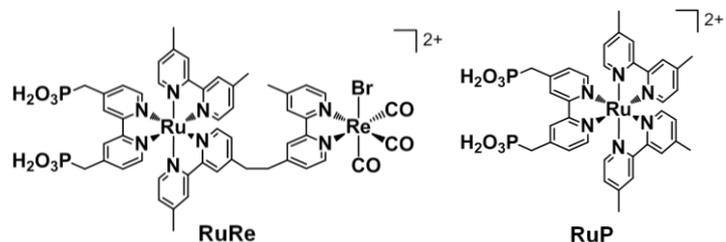


Figure 1. 本研究で用いた金属錯体の構造

Ru(II)錯体への光電子移動を触媒反応まで応用した系は報告されていない。本研究ではまず、配位子末端にアンカーとしてメチルホスホン酸基を有する Ru(II)-Re(I)型超分子光触媒 (RuRe, Figure 1) 及び光増感部のモデル錯体 (RuP, Figure 1) を NiO 電極上へ固定化し、その光電気化学特性、光電気化学的 CO₂還元能について検討した。さらに、そこで得られた知見を元に、TaON 電極と NiO-金属錯体複合電極を連結させた、Z スキーム型 CO₂還元反応の構築を目指した。

【結果と考察】

1. NiO-金属錯体複合電極における光電子移動と光電気化学的 CO₂還元

配位子にメチルホスホン酸基を導入した Ru(II)トリスジイミン錯体 RuP のアセトニトリル溶液に NiO を浸漬することで複合電極 NiO-RuP を得た。この複合電極に対し、アセトニ

トリル中 Ar 雰囲気下において、**RuP** を選択励起可能な 460 nm の単色光を照射したところ、光照射に伴うカソード応答が確認された(Figure 2)。この応答は、作用スペクトル測定や、NiO 及び金属錯体の電気化学パラメータの測定により、NiO の価電子帯から **RuP** の励起状態への電子移動に帰属された。そこで、この電子移動を利用した光電気化学的 CO₂ 還元を試みた。触媒部である Re(I)トリカルボニル錯体を連結した **RuRe** を NiO 上に複合化した **NiO-RuRe** に対し、DMF-TEOA 混合溶媒(5:1, v/v)中、CO₂ 雰囲気下において -1.2 V vs. Ag/AgNO₃ の電位を印加した条件下において、 $\lambda_{\text{ex}} > 460 \text{ nm}$ の光を照射したところ CO

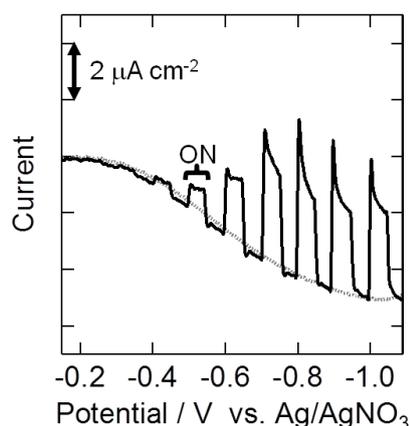


Figure 2. アセトニトリル中における **NiO-RuP** の光電流応答。点線: 暗時、実線: 断続光照射時

が生成した。光照射 5 時間において、生成した CO のターンオーバー数は 32 に達し光触媒的な CO₂ 還元が進行していることがわかった(Figure 3)。また、種々のコントロール実験により、この光電気化学的 CO₂ 還元は、NiO から、選択励起された Ru(II)錯体部への電子移動、一電子還元された Ru(II)錯体部から Re(I)錯体部への分子内電子移動を経て Re(I)錯体上で進行することが示された。

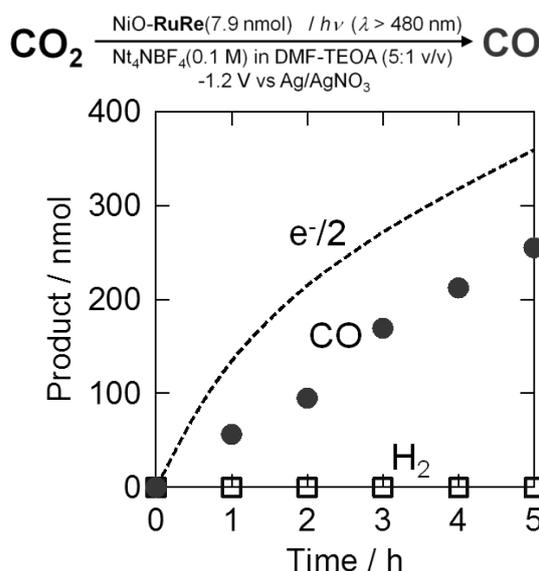


Figure 3. **NiO-RuRe** を用いた DMF-TEOA 中における光電気化学的 CO₂ 還元中における生成物の経時変化

2. 水中での光電気化学的 CO₂ 還元及びその失活に関する検討

光電気化学的 CO₂ 還元を水の酸化反応と組み合わせるには、水中で CO₂ 還元を実現する必要がある。そこで上述した複合電極に、50 mM の NaHCO₃ 水溶液中 CO₂ 雰囲気下において -0.7 V vs. Ag/AgCl の電位を印加した条件下、 $\lambda_{\text{ex}} > 460 \text{ nm}$ の光を照射したところ、やはり CO の生成が確認され、光照射 5 時間においてそのターンオーバー数は 22 に達した。僅かに水素が副生したものの、CO 選択性は 95% であり、水中においても **NiO-RuRe** は高選択的な CO₂ 還元を駆動できることが示された。

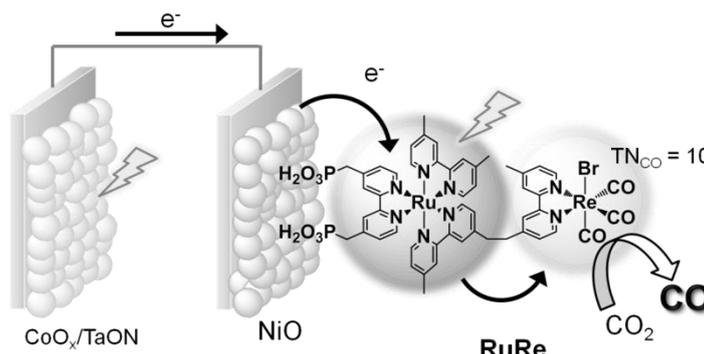
この反応の失活過程についての知見を得るために、光触媒反応後の **NiO-RuRe** における金属錯体を種々の測定法により分析した。その結果、触媒反応後においても約半数の Ru(II) 錯体部が、その構造を維持したまま NiO 上に存在し、Re(I)錯体部も約半数が、トリカルボニル構造を有したまま残存していることがわかった。また、光電気化学反応における NiO 電極自身の劣化はほぼ無視できるレベルであったことから、反応中における **RuRe** の脱離または分解による減少のみならず、固体表面上における金属錯体の密度の減少が CO₂ 還元反

応の失活に寄与していることが示唆された。

3. Z スキーム型電子移動を利用した光電気化学的 CO₂ 還元

上記の研究より、**NiO-RuRe** は、水中においても光電気化学的な CO₂ 還元を駆動できることが明らかになった。そこでこれを、水の酸化が可能な n 型半導体と連結することを試みた。CoO_x 担持 TaON 電極(CoO_x/TaON)は、50 mM NaHCO₃ 水溶液中、Ar 雰囲気下における光電気化学測定により $\lambda_{ex} > 400$ nm の光を照射することで、ファラデー効率約 90% で水を酸素へと酸化できることが分かった。

そこで、CoO_x/TaON と **NiO-RuRe** を連結した 2 電極系での検討を行った。Nafion[®] 膜で区切ったそれぞれのセルに CoO_x/TaON 及び **NiO-RuRe** を設置し、CoO_x/TaON 側には Ar を、**NiO-RuRe** 側には CO₂ を導入した。50 mM NaHCO₃ 水溶液中、外部電圧を印加せずに、



Scheme 1. **NiO-RuRe** と CoO_x/TaON を用いた Z スキーム型 CO₂ 還元反応

CoO_x/TaON に対しては $\lambda_{ex} > 400$ nm の光を、**NiO-RuRe** に対しては $\lambda_{ex} > 460$ nm の光を照射した。その結果、両者を共に光励起した時にのみ継続的な光電流が観測され、同時に CO の生成が確認された。光照射 5 時間で CO の **RuRe** に対するターンオーバー数は 10 に達し、触媒的に CO₂ 還元が進行することが示された。このように超分子光触媒を用いた Z スキーム型の光電気化学的 CO₂ 還元初めて成功した(Scheme 1)。

【参考文献】(1) Koike, K.; Naito, S.; Sato, S.; Tamaki, Y.; Ishitani, O. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, *207*, 109–114.

(2) Higashi, M.; Domen, K.; Abe R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6968–6971.

(3) Qin, P.; Wiberg, J.; Gibson, E. A.; Linder, M.; Li, L.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B.; Sun, L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4738–4748.

【報文目録】(1) Sahara, G.; Abe, R.; Higashi, M.; Morikawa, T.; Maeda, K.; Ueda U.; Ishitani, O. “Photoelectrochemical CO₂ reduction using a Ru(II)-Re(I) multinuclear metal complex on a p-type semiconducting NiO electrode” *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10722–10725.

(2) Sahara, G.; Abe, R.; Higashi, M. Kumagai, H.; Maeda, K.; Ishitani, O. “Photoelectrochemical CO₂ reduction concerted with water oxidation using a metal complex based photocathode and a semiconductor based photoanode”, *in preparation*.

【講演目録】(1) Sahara, G.; Abe, R.; Morikawa, T.; Sakano, M.; Kajino, T.; Maeda, K.; Ishitani, O. “Photoelectrochemical CO₂ reduction on semiconductor-complex hybrid electrode” 23rd Annual Meeting of MRS-J, D-O10-009, Kanagawa, 2013. 12. (奨励賞受賞)

(2) Sahara, G.; Abe, R.; Morikawa, T.; Sakano, M.; Kajino, T.; Maeda, K.; Ishitani, O. “Photoelectrochemical CO₂ reduction using Ru(II)-Re(I) metal complex on a NiO electrode” 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis, Hyogo, 2014. 11, (EXCELLENT POSTER AWARD 受賞)