

研究報告書

「水素生成型太陽電池を目指した水の光酸化ナノ複合触媒の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 八木 政行

1. 研究のねらい

エネルギー・環境問題が大きな社会問題となっている今日では、クリーンで安全なエネルギー供給システムの開発が望まれている。天然の光合成が、水と太陽光から高エネルギー有用物質(炭水化物)を生成するクリーンなエネルギー変換システムである点に着目した。本研究提案では、光合成のように太陽光エネルギーを利用して、水から高エネルギー有用物質(水素)を生成する水素生成型太陽電池の創製を目指す。水素生成型太陽電池では、水を電子源として太陽光により水素を生成することが必要不可欠である。すなわち、可視光で水の酸化反応($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)が駆動する水の光酸化系の構築が必要である。これを構築するためには、水の酸化触媒の開発が重要であるが、有効な水の酸化触媒の報告例が少ないのが本研究分野の足かせとなっている。本研究では、革新的な高活性水の酸化触媒の開発が重要との立場から、多様な高活性ナノ触媒を合成するとともに、水の酸化触媒と可視光電荷分離系を融合した水の光酸化アノードの開発に挑戦する。

2. 研究成果

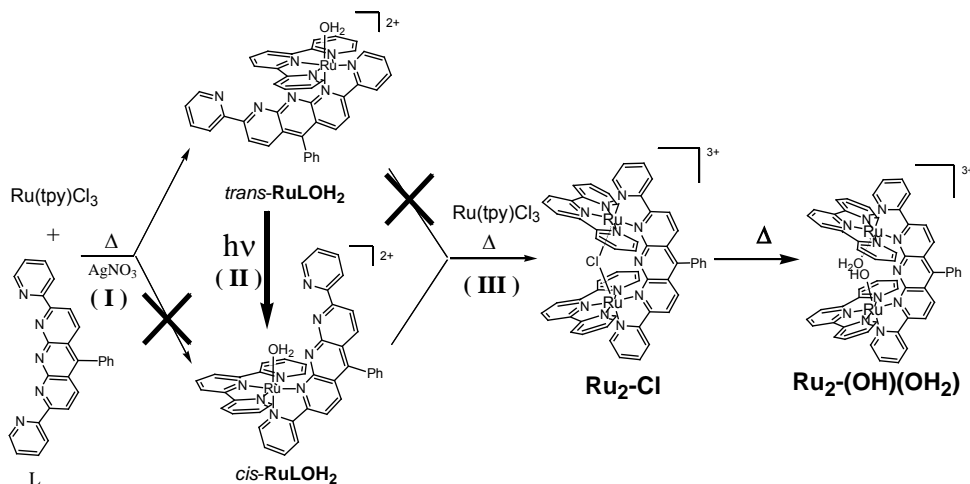
(1) 概要

水素生成型太陽電池の創製を目指して、主として、研究テーマA「高活性水の酸化触媒の開発」および研究テーマB「水の光酸化アノードの開発」の研究を実施した。研究テーマAでは、独自に見出した単核ルテニウム錯体の化学量論的光異性化反応を利用して革新的な二核ルテニウム錯体の合成に成功した。合成した二核ルテニウム錯体は、対応する単核錯体に比べ約 4.7 倍高い触媒活性を示した。これは、高酸化状態で二核錯体の近接したアコ配位子に由来するRu^V=Oの分子内カップリングにより、O-O結合形成が容易になったためと推定された。この結果は、水の酸化触媒の機構および重要因子の解明に深い洞察を与え、高活性な水の酸化触媒開発ガイドラインを提供する可能性を含む研究成果である。研究テーマBでは、地球上に豊富な元素のみを用いて水の光酸化アノードを開発した。簡便な電気化学的手法を用いてポリクロムオキシ化合物電着酸化チタン電極を作製し、-0.2 V vs. Ag/AgCl下で可視光照射により酸素が発生することを見出した。電着されたポリクロムオキシ化合物のCr^{III} 3dから酸化チタンの伝導帯への界面電荷移動に基づいて、光電流が発生することが示された。この結果は、水の光酸化アノードに関する研究の新展開として期待される。

(2) 詳細

研究テーマA「高活性水の酸化触媒の開発」

我々は、単核ルテニウム錯体の化学量論的光異性化反応を見出した。(J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 8846–8849.) 本研究では、この光異性化反応を利用して、水の酸化触媒能を有する革新的な二核ルテニウム錯体の合成に挑戦した。二核ルテニウム錯体の合成スキームをScheme 1に示す。Ru(tpy)Cl₃ (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine)とキレート架橋配位子Lの熱化学反応により、*trans*-[Ru(tpy)(L)Cl]⁺ (*trans*-RuLCl)を立体選択的に収率 67 %で得た。硝酸銀を用いて*trans*-RuLClをアコ化し、*trans*-[Ru(tpy)(L)OH₂]²⁺ (*trans*-RuLOH₂)を収率 90%で得た。*trans*-RuLOH₂ 水溶液への可視光照射により、*trans*-RuLOH₂ が *cis*-[Ru(tpy)(L)OH₂]²⁺ (*cis*-RuLOH₂)に化学量論的に光異性化することを明らかにした。*cis*-RuLOH₂とRu(tpy)Cl₃の熱化学反応により二核錯体Ru₂-μ Clを収率 67%で得た。合成したRu₂-μ ClはX線結晶構造解析およびNMRスペクトルにより同定した。Ru₂-μ Clを弱塩基性のリン酸緩衝液で加熱することによりアコ化反応が進行し、二核ルテニウムアコヒドロキソ錯体 [Ru₂(L)(tpy)₂(OH)(OH₂)]³⁺ (Ru₂-(OH)(OH₂)) が生成することを明らかにした。



スキーム 1 Ru₂-(OH)(OH₂)の合成

Ru₂-(OH)(OH₂)の水溶液の ESI-MSスペクトルでは、*m/z* = 372.04 に三価カチオンに由来するピークが観測された。D₂O中では、対応する三価カチオンのピークが*m/z* = 373.07 に観測されたことより、Ru₂-(OH)(OH₂)のアコおよびヒドロキソ配位子のプロトンが交換可能であることが示された。

pH 6.0におけるRu₂-(OH)(OH₂)のサイクリックボルタモグラム(CV) (図 1)では、アノード電流が 1.2 V vs SCEから立ち上がり、1.4 Vにおける電流密度は 3.5 mAcm⁻²に達した。この電流密度は単核錯体*trans*-RuLOH₂およびRu₂-μ Clに比べてそれぞれ 4.7 および 9.1 倍高かった。1.4 Vでの定電位電解で酸素発生

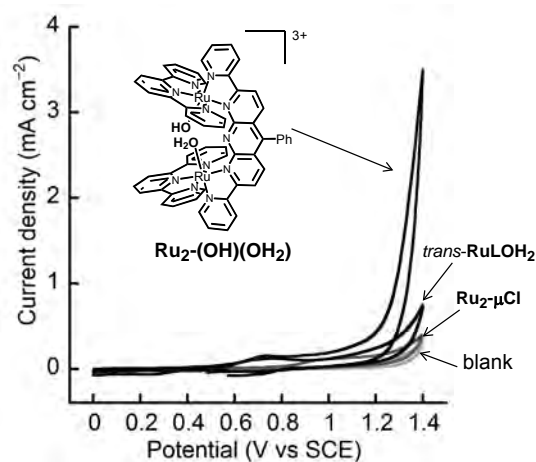


図 1 Ru₂-μ Cl, *trans*-RuLOH₂, および Ru₂-(OH)(OH₂)のサイクリックボルタモグラム (pH 6.0)。

を確認したことより、生じたアノード電流は水の酸化に基づくことが示された。高酸化状態で二核錯体の近接したアコ配位子に由来する $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ の分子内カップリングによりO-O結合形成が容易になったため、単核錯体に比べ高い触媒活性が得られたと考えられる。このように、 $\text{Ru}_2-(\text{OH})(\text{OH}_2)$ が水の電気触媒化学的酸化に効果的に働くことを明らかにされた。

研究テーマB「水の光酸化アノードの開発」

水素生成型太陽電池に応用可能な水の光酸化アノードの開発を目指して研究を実施した。本研究では、簡便な電気化学的手法を用いてポリクロムオキシ化合物電着酸化チタン(Cr/TiO_2)電極を作製し、 Cr/TiO_2 電極の水の光酸化アノード特性を研究した。硝酸クロム(III)溶液中で、 TiO_2 電極を $-0.74 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で分極することにより、 Cr/TiO_2 電極を得た。X線光電子分光法およびラマン分光法を用いて、電極上にポリクロムオキシ化合物層が析出したことが示唆された。リン酸バッファ(pH = 7.0)中で Cr/TiO_2 電極に可視光照射すると、 $-0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 以上の電位で光アノード電流が生じ、光電流値は -0.2 V で約 $42 \mu\text{A cm}^{-2}$ に達した。(図2) $-0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の印加電圧下で、 Cr/TiO_2 電極を用いてIPCE測定を行った結果、 TiO_2 電極では420 nm以上の可視光で光電流は殆ど見られなかったが、 Cr/TiO_2 電極では570 nm以下の可視光で光アノード電流が得られた。(図3) IPCEの作用スペクトル測定の結果より、電着されたポリクロムオキシ化合物の Cr^{III} 3dから TiO_2 の伝導帯への界面電荷移動に基づいて光電流が発生することが示された。可視光照射下における定電位電解($-0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$)において電流効率94%で酸素が発生した。このように、 Cr/TiO_2 電極への可視光照射により水から酸素を発生することを見出した。簡便な電気化学的手法を用いて、地球上に豊富な元素から水の光酸化アノードを開発した点は、将来の産業展開において意義深い。

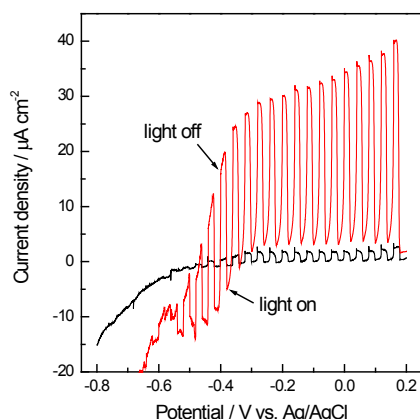


図2 リン酸緩衝溶液(pH 7.0)中におけるポリクロムオキシ化合物電着酸化チタン電極(赤色)および酸化チタン電極(黒色)の電流-電圧特性

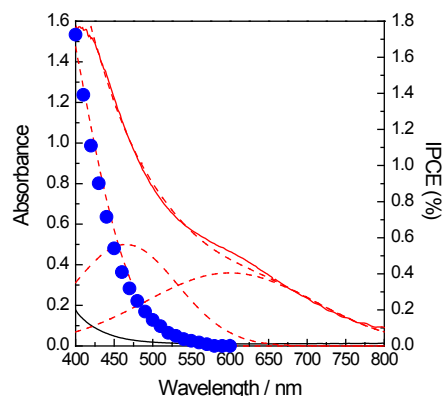


図3 ポリクロムオキシ化合物電着酸化チタン電極の紫外可視吸収スペクトル(赤実線)とその分解スペクトル(赤点線)、およびIPCEの作用スペクトル(青丸プロット)。

3. 今後の展開

研究テーマAで合成された二核ルテニウム錯体 $\text{Ru}_2-(\text{OH})(\text{OH}_2)$ のアコ(OH_2)およびヒドロキソ(OH)配位子は、架橋クロロ($\mu\text{-Cl}$)配位子、架橋ヒドロキソ($\mu\text{-OH}$)配位子、ジヒドロキソ($(\text{OH})_2$)配位子、およびジアコ($(\text{OH}_2)_2$)配位子に変換可能である。今後、架橋および非架橋配

位子の反応性に着目し、これらの錯体の水の酸化触媒活性に及ぼす架橋オキソ構造の影響を研究する。酸素発生に有効な二核ルテニウム錯体の架橋構造を明らかにするとともに、O-O結合生成の機構を解明できると期待される。さらに、電極基板へのアンカー部位を二核ルテニウム錯体に導入して、電気化学系および光電気化学系への応用を検討する計画である。研究テーマBで研究したポリクロムオキソ化合物電着酸化チタン電極の水の光酸化アノード特性を向上させるためには、電極表面に高活性かつ安定な水の酸化触媒を導入して、正孔による水の酸化反応を効果的に進行させることが重要である。今後、水の酸化触媒能を有する多様な金属錯体や金属ナノ微粒子を開発するとともに、水の酸化アノードへの触媒の効果的な導入に関する研究を進展させたい。

4. 自己評価

研究テーマA「高活性水の酸化触媒の開発」では、革新的な水の酸化触媒の開発を目指して、新規な二核ルテニウム錯体を合成した。二核ルテニウム錯体の触媒反応機構および活性の最適化など、さらに研究を深化させる必要性は否めないが、ルテニウム錯体を用いた水の酸化触媒開発ガイドラインを提供できる可能性がある点では、当初のねらいを達成できたと考えられる。研究テーマB「水の光酸化アノードの開発」では、ポリクロムオキソ化合物電着酸化チタン電極を作製し、理論電位よりも0.8 V低い電位で可視光照射により水から酸素を発生させることに成功した。水素生成型太陽電池に応用可能な水の光酸化アノードの開発を目指す当初の研究のねらいは、達成できたと考えられる。簡便な電気化学的手法を用いて、地球上に豊富な酸化チタンとクロムから水の光酸化アノードを開発したことは意義深い。しかし、光触媒活性は十分とはいえず、今後の水の光酸化アノード特性の向上に向けた研究展開が期待される。

5. 研究総括の見解

金属錯体を利用する人工光合成の実現に向けて、克服すべき最も困難なボトルネック課題は「水分子からいかにして電子をとるか？ 酸化活性化できるか？」である。Ru二核錯体による先駆的な水の四電子酸化による酸素発生への報告の後、比較的長期の停滞期間が続いた。しかし、八木博士、正岡博士等を始めとする内外の気鋭の研究者などによる研究努力により、単核錯体も水の酸化活性化機能を発現することが明らかになり、近年多くの研究者により水の酸化活性化過程に関する報告がなされるなど、めざましい新展開を見せている。八木博士は自身の単核錯体による水分子の酸化活性化報告を基礎に、分子過程への鋭い洞察の下、ボトルネック課題とされてきた水の酸化活性化に挑戦する研究提案をされ採択された。研究開始直後より精力的に独自のRu二核錯体合成に取り組み、合成の各過程を単に合成に終わることなく網羅的な検討から見事に目的錯体の合成に成功している。洞察に違わず、高活性を発現することも見出した。当該研究分野に大きいインパクトを与えるものとして高く評価される。八木博士は同時に、水の酸化活性化系としてポリクロム酸系触媒の開発にも意欲的に取り組んでいる。今後の一層の研究進展に大いに期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. M. Yagi, S. Tajima, M. Komi, H. Yamazaki, Highly active and tunable catalysts for O₂ evolution from water based on mononuclear ruthenium (II) monoaquo complexes, *Dalton Trans.*, **2011**, 40 (15), 3802–3804.
2. H. Yamazaki, T. Hakamata, M. Komi, M. Yagi, Stoichiometric photoisomerization of mononuclear ruthenium (II) monoaquo complexes controlling redox properties and water oxidation catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8846–8849.
3. H. Yamazaki, S. Igarashi, T. Nagata, M. Yagi, Substituent effects on core structures and heterogeneous catalytic activities of Mn^{III}(μ -O)₂Mn^{IV} dimers with 2,2':6',2''-terpyridine derivative ligands for water oxidation., *Inorg. Chem.* **2012**, 51(3), 1530–1539.
4. M. Hirahara, H. Yamazaki, S. Yamada, K. Matsubara, Kenji Saito, T. Yui, M. Yagi, Arrangement effect of di- μ -oxo dimanganese catalyst and Ru(bpy)₃²⁺ photoexcitation centers adsorbed in mica on visible-light-derived water oxidation, *Catalysis Science & Technology*, in press.
5. M. Hirahara, M. Z. Ertem, M. Komi, H. Yamazaki, C. J. Cramer, and M. Yagi, Mechanisms of Photoisomerization and Water-Oxidation Catalysis of Mononuclear Ruthenium(II) Monoaquo Complexes, *Inorg. Chem.*, in press.

(2)特許出願

研究期間累積件数:4件(内、2件は非公開)

1.

発明者: 八木 政行

発明の名称: 水の可視光分解用アノード電極及びその製造方法、並びに水の可視光分解装置

出願人: 新潟大学

出願日: 2011/3/18

出願番号: 2011-061135

2.

発明者: 八木 政行

発明の名称: 水の可視光分解用アノード電極及び水の可視光分解装置

出願人: 新潟大学

出願日: 2011/3/18

出願番号: 2011-061136

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(アウトリーチ活動)

1) サイエンスカフェ

“音楽と科学の広場”－人工光合成 太陽光と水から燃料をつくる！！－
国営越後丘陵公園, 2011年8月6日



(2012 年、国際会議の発表のみ記載)

- 1) Design and activity control of water oxidation catalysts based on photoisomerization of mononuclear ruthenium (II) monoaquo complexes (招待講演)
OM. Yagi, Asian International Symposium, Yokohama (Japan), March 21, 2012.
- 2) Molecular design and innovative synthesis of a dinuclear ruthenium aquo complex as a highly active water oxidation catalyst
OM. Yagi, M. Hirahara, H. Yamazaki, JST-PRESTO International Joint Symposium on Photo-Science Leading to a Sustainable Society: Environment, Energy, Functional Materials, Tokyo (Japan), March 26–27, 2012
- 3) Mechanism and influencing factors of visible-light-induced water oxidation at a WO_3 film in an electrolyte solution.
OM. Yagi, A. Shoji, M. Kajita, 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Pasadena, California (USA), July 29–August 3, 2012
- 4) Preparation and photoelectrochemical properties of a polychromate-modified titanium dioxide electrode as a visible-light-driven photoanode for water oxidation
OM. Kajita, R. Tsuruya, N. Abe, M. Yagi, 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Pasadena, California (USA), July 29–August 3, 2012
- 5) The photoelectrochemical properties of an antimony sulfide / metal oxide as a photoanode for visible-light-derived water oxidation
OA. Shoji, T. Ueno, H. Kabaki, S. Okuyama, M. Yagi, 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Pasadena, California (USA), July 29–August 3, 2012
- 6) Fabrication of visible light harvesting mesoporous WO_3 photoanode using new structure-directing agents for water oxidation,
OD. Chandra, M. Yagi, 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Pasadena, California (USA), July 29–August 3, 2012
- 7) Synthesis of a Dinuclear Ruthenium Complex as an Active Water oxidation catalyst Using Photoisomerization of Mononuclear Ruthenium Aquo Complex
OM. Hirahara, H. Yamazaki, M. Yagi, 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Pasadena, California (USA), July 29–August 3, 2012
- 8) Newly synthesized dinuclear ruthenium complexes with variable bridged and non-bridged oxoes as an active catalyst for water oxidation (招待講演)
OM. Yagi, The 3rd International Symposium on Solar Cells and Solar Fuels, Dalian (China), September 8–10, 2012
- 9) Electrode surface control by platinum nanoparticles protected by polyacrylic acid for electrocatalytic hydrogen generation
OM. Kajita, M. Yagi. 222nd Meeting of ECS – The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii

(USA), October 7–12, 2012

- 10) Enhancement of visible–light–induced oxygen evolution at a WO₃ film by cobalt ions in an electrolyte solution
OM. Yagi, M. Kajita, 222nd Meeting of ECS — The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii (USA), October 7–12, 2012
- 11) Electrocatalytic water oxidation on a mesoporous IrO₂ film fabricated using a triblock copolymer template
ON. Abe, D. Chandra, M. Yagi, 222nd Meeting of ECS — The Electrochemical Society Honolulu, Hawaii (USA), October 7–12, 2012
- 12) Fabrication mediated by self–assembly of block copolymer and photoelectrochemical properties of mesoporous WO₃ films
OK. Ouchi, D. Chandra, M. Yagi, 222nd Meeting of ECS — The Electrochemical Society Honolulu, Hawaii (USA), October 7–12, 2012
- 13) The mechanism of visible–light–derived photocurrent generation at an antimony sulfide / metal oxide electrode
OA. Shoji, T. Ueno, H. Kabakia, S. Okuyama, M. Yagi , 222nd Meeting of ECS — The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii (USA), October 7–12, 2012
- 14) Preparation and photoanodic properties of a chromium–electrodeposited TiO₂ electrode
OR. Tsuruya, M. Kajita, N. Abe, A. Shoji, M. Yagi, 222nd Meeting of ECS — The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii (USA), October 7–12, 2012
- 15) Tuning of mesoporous size in WO₃–based photoanodes for enhanced visible light driven water oxidation
OD. Chandra, M. Yagi, 222nd Meeting of ECS — The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii (USA), October 7–12, 2012